PRÄPARATIVE UND SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN (THIO)CARBAMOYLPHOSPHIN-LIGANDEN UND IHREN MANGAN-, RHENIUM- UND CYCLOPENTADIENYLEISEN-CARBONYLKOMPLEXEN

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Antonios Antoniadis

aus Pentalofos / Griechenland

1982

PRÄPARATIVE UND SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN (THIO)CARBAMOYLPHOSPHIN-LIGANDEN UND IHREN MANGAN-, RHENIUM- UND CYCLOPENTADIENYLEISEN-CARBONYLKOMPLEXEN

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Antonios Antoniadis

aus Pentalofos / Griechenland

1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung	25.02.1982
Dekan	Prof. Dr. E. Reinhard
1. Berichterstatter	Prof. Dr. U. Kunze
2. Berichterstatter	Prof. Dr. J. Strähle

M E I N E N L I E B E N E L T E R N

Den Herren Prof. Dr. J. Strähle, Dr. W. Hiller und Doz. Dr. W. Winter danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Für die Aufnahme der Kernresonanz-Spektren danke ich herzlich Dr. M. Moll, Universität Erlangen, und meinen Kollegen Dr. J. C. Wuhrmann und Dipl.-Chem. D. Hübner.

Sehr herzlich danken möchte ich auch Frau A. Kretlow, Herrn G. Farag, Herrn W. A. Schober und Herrn H.-J. Wurmstich, die mir mit spektroskopischen Messungen und mit Analysen hilfreich zur Seite standen.

Die vorliegende Arbeit
wurde am Institut für Anorganische Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen
unter der Leitung von
Prof. Dr. U. Kunze
ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Udo Kunze

möchte ich für das Thema dieser Arbeit, für die wertvollen Anregungen und Diskussionen und seinen stets hilfreichen Rat sehr herzlich danken.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
	EINLEITUNG	1
	ALLGEMEINER TEIL	
1.	Allgemeine Vorbemerkungen	7
1.1.	Darstellungsmethoden von Tetracarbonyl- und Tricarbonyl-Chelatkomplexen	7
1.2.	Reaktionen von Chelat-Komplexen	10
2.	Heteroallylische Ligandensysteme	14
2.1.	Darstellung von N-silylierten und freien Phosphino(thio)formamiden, (Thio)carbamoyl-phosphinsulfiden und -oxiden	14
2.2.	Stereoisomerie	16
2.2.1.	N-silylierte und freie (Thio)amide	16
2.2.2.	(Thio)carbamoylphosphinsulfide und -oxide	18
2.3.	Diskussion der IR-Spektren	19
2.4.	Diskussion der NMR-Spektren	26
2.4.1.	^{1}H-NMR-Spektren	26
2.4.2.	^{13}C-NMR-Spektren	35
3.	Tetracarbonylmangan- und -rhenium-Komplexe mit Phosphinothioformamid-Liganden	38
3.1.	Darstellung und Eigenschaften	38
3.2.	Molekülspektren und Bindungsfragen	39
3.2.1.	IR-Spektren	39
3.2.2.	^{1}H-NMR-Spektren	43
3.2.3.	^{13}C-NMR-Spektren	46

3.2.4. ^{31}P-NMR-Spektren 47
3.2.5. Massenspektren 50
3.3. Kristallstruktur von $(CO)_4\overline{MnSC(NPh)PPh_2}$ 50
3.4. Verhalten der Tetracarbonylkomplexe, $(CO)_4\overline{MnSC(NR)PPh_2}$ (R = Ph, Me), gegenüber Alkylierung 54
3.4.1. Darstellung von fac-Tricarbonyliodomangan-Komplexen 54
3.4.2. Strukturmöglichkeiten der S-alkylierten Komplexe 55
3.4.3. IR-, ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektren 56
4. Tricarbonylmangan- und -rhenium-Komplexe mit Phosphinothioformamid-Liganden 59
4.1. Darstellung und Eigenschaften 59
4.2. Molekülspektren und Bindungsfragen 61
4.2.1. IR-Spektren 61
4.2.2. ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren 65
4.3. Kristallstruktur von fac-$(CO)_3MnBr[Ph_2PC(S)NHPh]$ 69
5. Umsetzung von Pentacarbonylmetallchloriden mit Thiocarbamoylphosphinsulfiden und -oxiden 73
5.1. Einkernige Tetracarbonylmangan- und -rhenium-Komplexe mit Thiocarbamoylphosphinsulfid-Liganden 73
5.1.1. Darstellung und Eigenschaften 73
5.1.2. Diskussion der IR-, ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektren 74
5.2. Zweikernige Tricarbonylmangan- und -rhenium-Komplexe mit Thiocarbamoylphosphinoxid-Liganden 81
5.2.1. Darstellung und Eigenschaften 81

5.2.2. Struktur 82
5.3. Zweikernige Tricarbonylmangan- und -rhenium-Komplexe mit Thiocarbamoylphosphinsulfid-Liganden 84
5.3.1. Darstellung und Eigenschaften 84
5.3.2. IR- und ^{1}H-NMR-Spektren 85
6. Umsetzungen von Cyclopentadienyleisen-halogeniden mit Phosphino-thioformamid-Liganden 92
6.1. η^5-Cyclopentadienyleisenmonocarbonyl-Komplexe mit Thiocarbamoylphosphin- und -phosphinsulfid-Liganden 92
6.1.1. Darstellung und Eigenschaften 92
6.1.2. IR-Spektren 94
6.1.3. ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Spektren 96
6.1.4. Massenspektren 100
6.2. Umsetzung von $CpFe(CO)_2I$ mit Thiocarbamoylphosphinoxiden 102
6.3. Vergleichende Untersuchungen am System $CpFe(CO)_2X$ (X = Cl, Br, I) 103
6.3.1. Darstellung zweikerniger Komplexe durch Umsetzung von N-silylierten Thioamiden, $Me_3SiN(R)C(S)PPh_2$ (R = Ph, Me), mit $CpFe(CO)_2Cl$ 103
6.3.2. Diskussion des Reaktionsverlaufs in Abhängigkeit vom Halogen 104
7. Umsetzungen von N-silylierten und freien Phosphinoformamiden mit Mangan- und Eisencarbonylhalogeniden 107

7.1. Tetracarbonylmangan-Komplexe mit Carbamoyl-phosphin- und Carbamoylphosphinsulfid-Liganden 107
7.1.1. Darstellung und Eigenschaften 107
7.1.2. Diskussion der IR- und ^{13}C-NMR-Spektren 109
7.2. cis-Tetracarbonylmanganhalogenid-Komplexe mit Carbamoylphosphin-Liganden 114
7.2.1. Darstellung und Eigenschaften 114
7.2.2. Diskussion der spektroskopischen Daten 114
7.3. η^5-Cyclopentadienyleisenmonocarbonylhalogenid-Komplexe mit Carbamoylphosphin-Liganden 116
7.3.1. Darstellung und Eigenschaften 116
7.3.2. Diskussion der spektroskopischen Daten 118

EXPERIMENTELLER TEIL 122

1. Allgemeine Vorbemerkungen 122
1.1. Arbeitsmethodik 122
1.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen 122
1.3. Bemerkungen zu den Analysen 125
1.4. Bemerkungen zu den Messungen 125
2. Darstellung von Tetracarbonylmangan- und -rhenium-Komplexen, $(CO)_4\overline{MSC(NR)PPh_2}$ (M = Mn, Re; R = Ph, Me, Et) 126
2.1. Tetracarbonyl-(diphenylphosphino-N-phenyl-thioformimidato-P,S)mangan (5a) 127
2.2. Tetracarbonyl-(diphenylphosphino-N-methyl-thioformimidato-P,S)mangan (5b) 128
2.3. Tetracarbonyl-(diphenylphosphino-N-ethyl-thioformimidato-P,S)mangan (5c) 128

2.4. Tetracarbonyl-(diphenylphosphino-N-phenyl-thioformimidato-P,S)rhenium (6a) 129
2.5. Tetracarbonyl-(diphenylphosphino-N-methyl-thioformimidato-P,S)rhenium (6b) 129
2.6. Tetracarbonyl-(diphenylphosphino-N-ethyl-thioformimidato-P,S)rhenium (6c) 129
3. Alkylierung der Tetracarbonylmangan-Komplexe zu Tricarbonyliodo-Komplexen, $(CO)_3\overline{Mn(I)S(Me)C(NR)PPh_2}$ (R = Ph, Me) 130
3.1. fac-Tricarbonyl-[diphenylphosphino-N-phenyl-(S-methyl)-thioformimid-P,S]-iodomangan (7a) . 130
3.2. fac-Tricarbonyl-[diphenylphosphino-N-methyl-(S-methyl)-thioformimid-P,S]-iodomangan (7b) . 131
4. Darstellung von Tricarbonylmangan und -rhenium-Komplexen, $(CO)_3MXL$ (M = Mn, Re; X = Cl, Br), mit Thioformamid-Liganden (L) 131
4.1. N-Phenyl-tricarbonylkomplexe, $(CO)_3MX[Ph_2PC(S)NHPh]$ 8a-d 131
4.1.1. fac-Bromo-tricarbonyl(diphenylphosphino-N-phenyl-thioformamid-P,S)mangan (8b) 132
4.1.2. fac-Tricarbonyl-chloro(diphenylphosphino-N-phenyl-thioformamid-P,S)rhenium (8c) 132
4.1.3. fac-Bromo-tricarbonyl(diphenylphosphino-N-phenyl-thioformamid-P,S)rhenium (8d) 133
4.2. N-Methyl- und N-Ethyl-tricarbonylkomplexe, $(CO)_3MX[Ph_2PC(S)NHR]$ (R = Me, Et) 133
4.2.1. fac-Tricarbonyl-chloro(diphenylphosphino-N-methylthioformamid-P,S)mangan (9a) 134

4.2.2. fac-Bromo-tricarbonyl(diphenylphosphino-N-methyl-thioformamid-P,S)mangan (9b) 134

4.2.3. fac-Tricarbonyl-chloro(diphenylphosphino-N-methyl-thioformamid-P,S)rhenium (9c) 135

4.2.4. fac-Bromo-tricarbonyl(diphenylphosphino-N-methyl-thioformamid-P,S)rhenium (9d) 135

4.2.5. fac-Tricarbonyl-chloro(diphenylphosphino-N-ethyl-thioformamid-P,S)mangan (10a) 135

4.2.6. fac-Bromo-tricarbonyl(diphenylphosphino-N-ethyl-thioformamid-P,S)mangan (10b) 136

4.2.7. fac-Tricarbonyl-chloro(diphenylphosphino-N-ethyl-thioformamid-P,S)rhenium (10c) 136

5. Umsetzung von Pentacarbonylmetallchloriden mit Thiocarbamoylphosphinsulfiden und -oxiden ... 136

5.1. Einkernige Tetracarbonylmangan- und -rhenium-Komplexe, $(CO)_4\overline{MSC(NR)P(S)}Ph_2$ (M = Mn, Re; R = Ph, Me, Et) 136

5.1.1. Tetracarbonyl-(diphenylthiophosphoryl-N-phenyl-thioformimidato-S,S')mangan (11a) 137

5.1.2. Tetracarbonyl-(diphenylthiophosphoryl-N-methyl-thioformimidato-S,S')mangan (11b) 137

5.1.3. Tetracarbonyl-(diphenylthiophosphoryl-N-phenyl-thioformimidato-S,S')rhenium (12a) 138

5.1.4. Tetracarbonyl-(diphenylthiophosphoryl-N-methyl-thioformimidato-S,S')rhenium (12b) 138

5.2. Zweikernige Tricarbonylmangan- und -rhenium-Komplexe mit Thiocarbamoylphosphinoxid-Liganden 139

5.2.1. anti-Bis(μ-diphenylphosphoryl-N-phenyl-thio-formimidato-O,μ-S)-bis(fac-tricarbonylmangan) (13a) 140

5.2.2. anti-Bis(μ-diphenylphosphoryl-N-methyl-thio-formimidato-O,μ-S)-bis(fac-tricarbonylmangan) (13b) 140

5.2.3. anti-Bis(μ-diphenylphosphoryl-N-ethyl-thio-formimidato-O,μ-S)-bis(fac-tricarbonylmangan) (13c) 140

5.2.4. anti-Bis(μ-diphenylphosphoryl-N-phenyl-thio-formimidato-O,μ-S)-bis(fac-tricarbonylrhenium) (14a) 141

5.3. Zweikernige Tricarbonylmangan- und -rhenium-Komplexe mit Thiocarbamoylphosphinsulfid-Liganden 141

5.3.1. anti-Bis(μ-diphenylthiophosphoryl-N-phenyl-thioformimidato-S,μ-S')-bis(fac-tricarbonyl-mangan) (15a) 142

5.3.2. anti-Bis(μ-diphenylthiophosphoryl-N-methyl-thioformimidato-S,μ-S')-bis(fac-tricarbonyl-mangan) (15b) 142

5.3.3. anti-Bis(μ-diphenylthiophosphoryl-N-ethyl-thioformimidato-S,μ-S')-bis(fac-tricarbonyl-mangan) (15c) 142

5.3.4. anti-Bis(μ-diphenylthiophosphoryl-N-methyl-thioformimidato-S,μ-S')-bis(fac-tricarbonyl-rhenium) (16b) 143

5.3.5. anti-Bis(μ-diphenylthiophosphoryl-N-ethyl-thioformimidato-S,μ-S')-bis(fac-tricarbonyl-rhenium) (16c) 143
6. Umsetzungen von Cyclopentadienyleisen-halogeniden mit Phosphino-thioformamid-Liganden . 143
6.1. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von η^5-Cyclopentadienyleisencarbonyl-Komplexen, $CpFe(CO)SC(NR)PPh_2$ und $CpFe(CO)I[Ph_2PC(S)NHR]$ (R = Ph, Me, Et) 143
6.1.1. Carbonyl-η^5-cyclopentadienyl(diphenylphosphino-N-phenyl-thioformimidato-P,S)eisen (17a) 144
6.1.2. Carbonyl-η^5-cyclopentadienyl(diphenylphosphino-N-phenyl-thioformamid-P)iodoeisen (18a) 145
6.1.3. Carbonyl-η^5-cyclopentadienyl(diphenylphosphino-N-methyl-thioformimidato-P,S)eisen (17b) 145
6.1.4. Carbonyl-η^5-cyclopentadienyl(diphenylphosphino-N-methyl-thioformamid-P)iodoeisen (18b) 146
6.1.5. Carbonyl-η^5-cyclopentadienyl(diphenylphosphino-N-ethyl-thioformimidato-P,S)eisen (17c) 146
6.1.6. Carbonyl-η^5-cyclopentadienyl(diphenylphosphino-N-ethyl-thioformamid-P)iodoeisen (18c) 147
6.2. Darstellung der Phosphinsulfid-Komplexe, $CpFe(CO)SC(NR)P(S)Ph_2$ (R = Ph, Me) 147
6.2.1. Carbonyl-η^5-cyclopentadienyl(diphenylthiophosphoryl-N-phenyl-thioformimidato-S,S')eisen (19a) 148
6.2.2. Carbonyl-η^5-cyclopentadienyl(diphenylthiophosphoryl-N-methyl-thioformimidato-S,S')eisen (19b) 148

6.3. Umsetzung von $CpFe(CO)_2I$ mit Thiocarbamoyl-phosphinoxiden, $RHNC(S)P(O)Ph_2$ (R = Ph, Me) .. 148

6.3.1. Diphenylphosphoryl-N-phenyl-thioformamid-Komplex (20a) 149

6.3.2. Diphenylphosphoryl-N-methyl-thioformamid-Komplex (20b) 149

6.4. Darstellung des Diferriophosphonium-Salzes $[CpFe(CO)_2]_2PPh_2^+Cl^-$ (21) 150

7. Umsetzung von N-silylierten und freien Formamiden mit Mangan- und Cyclopentadienyl-eisen-carbonylhalogeniden 151

7.1. Chelatartige Tetracarbonylkomplexe, $(CO)_4\overline{MnN(R)C(O)PPh_2}$ und $(CO)_4\overline{MnN(R)C(O)P(S)Ph_2}$ (R = Ph, Me) 151

7.1.1. Tetracarbonyl-(diphenylphosphino-N-phenyl-formamido-P,N)mangan (23a) 152

7.1.2. Tetracarbonyl-(diphenylthiophosphoryl-N-phenyl-formamido-S,N)mangan (24) 152

7.2. Darstellung der cis-Tetracarbonylmanganhalogenid-Komplexe, $(CO)_4MnX[Ph_2PC(O)NHR]$ (X = Cl, Br; R = Ph, Me) 153

7.2.1. cis-Tetracarbonyl-chloro-(diphenylphosphino-N-phenyl-formamid-P)mangan (26a) 154

7.2.2. cis-Tetracarbonyl-chloro-(diphenylphosphino-N-methyl-formamid-P)mangan (26b) 154

7.2.3. cis-Bromo-tetracarbonyl-(diphenylphosphino-N-phenyl-formamid-P)mangan (27a) 155

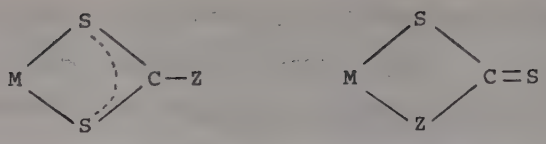
7.2.4. cis-Bromo-tetracarbonyl-(diphenylphosphino-N-methyl-formamid-P)mangan (27b) 155
7.3. Darstellung der Cyclopentadienyleisenmonocarbonylhalogenid-Komplexe, $CpFe(CO)X[Ph_2PC(O)NHR]$ (X = I, Br; R = Ph, Me) 155
7.3.1. Carbonyl-η^5-cyclopentadienyl-(diphenylphosphino-N-phenyl-formamid-P)iodoeisen (28a) 156
7.3.2. Carbonyl-η^5-cyclopentadienyl-(diphenylphosphino-N-methyl-formamid-P)iodoeisen (28b) 156
7.3.3. Bromo-carbonyl-η^5-cyclopentadienyl-(diphenylphosphino-N-phenyl-formamid-P)eisen (29a) ... 157
7.3.4. Bromo-carbonyl-η^5-cyclopentadienyl-(diphenylphosphino-N-methyl-formamid-P)eisen (29b) ... 157
8. Röntgenstrukturbestimmungen 158
8.1. Kristallstruktur von $(CO)_4\overline{MnSC(NPh)}PPh_2$ 158
8.2. Kristallstruktur von $(CO)_3MnBr[Ph_2PC(S)NHPh]$. 158

LITERATURVERZEICHNIS 160
ZUSAMMENFASSUNG 170
ANHANG 176

E I N L E I T U N G

Unter dem Begriff "ambidente Liganden" versteht man solche Ligandensysteme, die über zwei oder mehr verschiedene potentielle σ-Donorpositionen verfügen, von denen bei der koordinativen Verknüpfung die eine oder die andere bevorzugt wird[1,2]. In Erweiterung dieses Begriffes können dann solche Systeme als ambidente Chelat-Liganden bezeichnet werden, die mindestens drei verschiedene σ-Donorpositionen besitzen, welche in unterschiedlicher Kombination Chelatbindungen eingehen können.

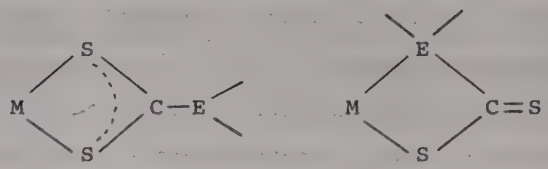
Ambidente Chelatliganden des allgemeinen Typs $[X\text{-}C(Y)\text{-}Z]^{n-}$ (n = 0,1,2) mit X,Y,Z = N,O,P,S und anderen Donoratomen lassen sich formal als (Thio)ameisensäure- oder (Thio)kohlensäure-Derivate auffassen[3,4]. Thewissen et al. haben hierfür die Bezeichnung "heteroallylische Liganden" eingeführt[5-9]. Die Dithiocarbonat-Liganden, $Z\text{-}CS_2^-$, als Vertreter dieser Klasse sind seit langem bekannt. So werden in der Literatur Dithiocarbamate ($Z = NR_2$), Xanthogenate (Z = OR) und Thioxanthogenate (Z = SR) beschrieben[10-15]. In den zahlreichen Komplexen mit diesen Liganden findet man ausschließlich die S,S'-Koordination (I) verwirklicht. Es ist nur ein Beispiel erwähnt, bei dem aufgrund der spektroskopischen Daten S,Z-Koordination angenommen wird[16].



I II

Z = NR_2, OR, SR

Die vergleichbaren Diorganoelement-dithioformiate, $R_2E\text{-}CS_2^-$ (R = Alkyl, Aryl; E = P, As), sowie die davon abgeleiteten Diorganothiophosphoryl-dithioformiate, $R_2P(S)\text{-}CS_2^-$, fungieren dagegen vorzugsweise als ambidente Chelatliganden. Liganden dieser beiden Typen sind erst seit einigen Jahren bekannt; ihr komplexchemisches Verhalten ist eingehend in den Arbeitskreisen von Kramolowsky und Steggerda untersucht worden[3-27]. In den Phosphino- und Arsinodithioformiaten stehen sowohl das Schwefelatom als auch das Phosphor- bzw. Arsenatom für die Koordination zur Verfügung, so daß zwei Möglichkeiten resultieren (III, IV).

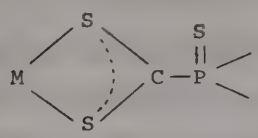


III IV

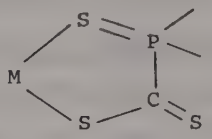
E = P, As

Der Koordinationstyp IV ist in Bis(dicyclohexylphosphino-dithioformiato)nickel(II) und -platin(II) durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen worden[4,19,20]. Typ III kann dagegen

beispielsweise bei Komplexen der harten Ionen Pb^{2+}, Cr^{3+}, In^{3+} aufgrund spektroskopischer Untersuchungen abgeleitet werden[20]. Das Diorganothiophosphoryl-dithioformiat $R_2P(S)-CS_2^-$, wirkt ebenfalls als ambidenter Chelatligand und bildet mit Metallionen bevorzugt unter S,S'-Koordination vier- bzw. fünfgliedrige Ringstrukturen (V,VI).



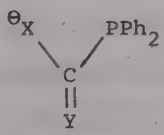
V



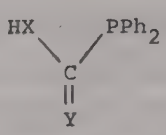
VI

Beide Koordinationsmöglichkeiten wurden durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen. So liegt bei den Komplexen $Zn[S_2CP(S)Et_2]_2$ und $Ni[S_2CP(S)Et_2]_2$[19,20] Struktur VI vor, während im Vanadin(IV)-Komplex $[Cp_2V(S_2CP(S)Bu_2)]^+PF_6^-$ der Koordinationstyp V verwirklicht ist[27].

Die analogen Phosphino-(thio)formamide (A,B) [(Thio)-carbamoylphosphine][28-30] sind noch relativ wenig untersucht.



A

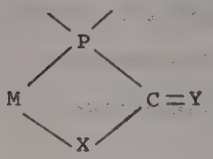


B

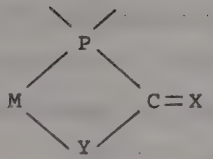
X,Y = O, S, NR

Der anionische Chelatligand A und der neutrale Ligand B verfügen wegen ihrer drei verschiedenen, konkurrierenden Donorfunktionen neben der einzähnigen Koordination über weitere

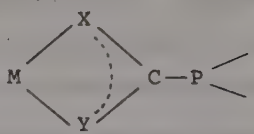
Möglichkeiten, mit Metallionen Chelat-Komplexe zu bilden (VII-IX).



VII



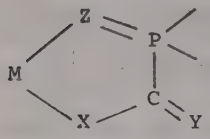
VIII



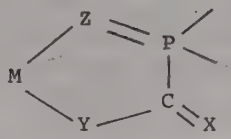
IX

Die dreizähnige Koordination ist nur in mehrkernigen Komplexen möglich und wurde bisher an zwei Beispielen nachgewiesen[31,32].

Wird in den Liganden A und B der dreibindige Phosphor oxidiert, so können die erhaltenen Thiocarbamoylphosphinoxide[33-35] und -sulfide[29,35] ebenfalls drei bindungsisomere Chelatkomplexe bilden (X - XII):

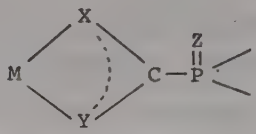


X



Z = O,S

XI



XII

Bei der Beurteilung des Koordinationsverhaltens der ambidenten Liganden kann man das HSAB-Konzept von Pearson[36,37] zugrundelegen. In Analogie zu den harten Lewis-Säuren wie den Metallkationen Be^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+} (Typ a) bzw. weichen Säuren wie Cu^{+}, Ag^{+}, Au^{+}, Cd^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+} (Typ b) lassen sich Liganden bezüglich ihrer Donoratome in die Gruppe der harten Lewis-Basen (z. B. F,O,N) bzw. weichen Basen (z. B. P,As,S,Se) einordnen. Nach diesem Prinzip sollten Säure-Base-Addukte der

Kombination "hart-hart" bzw. "weich-weich" sehr stabil gebunden sein. Die Typen VII, VIII und X, XI sind demnach in Komplexen von Metallen mit niedriger Oxidationsstufe zu erwarten (weiche Lewis-Säure, Typ b), während IX und XII eher bei Metallen in höheren Oxidationsstufen und Hauptgruppenelementen (harte Lewis-Säure, Typ a) anzutreffen sein sollten.

Die Chelatliganden wurden bisher ausschließlich durch Addition von Diorganophosphiden oder -phosphinen an Heteroallene dargestellt[3-9]. Da der Trimethylsilyl- (Trimethylstannyl-)-Rest als gute Abgangsgruppe bekannt ist[38-40], sollten auch die von uns untersuchten Silylphosphin-Insertionsprodukte, $Me_3SiYC(X)PPh_2$ (X = O,S; Y = NPh, NMe, NEt)[30,41], für die Übertragung des anionischen Liganden A auf ein Metallzentrum geeignet sein ("Silylmethode"). Wegen der leichten Hydrolysierbarkeit der Silylverbindungen gelangt man direkt zu der neutralen Form B. Die anionischen Liganden A können alternativ durch Basenzusatz zur Neutralform B gewonnen werden[5,9].

Ambidente Chelatkomplexe finden bei einer Vielzahl von Prozessen, z. B. in der Katalyse und Fixierung reaktiver Teilchen Verwendung. Eine sehr breit angewandte Stoffklasse sind die Dithiocarbamat-Komplexe, die als Vulkanisationsbeschleuniger und Antioxidans in der Gummiindustrie, als Fungizide und Bakterizide im Pflanzenschutz und in Form organischer Derivate pharmazeutisch eingesetzt werden.

Im Arbeitskreis von Kramolowsky wurde vorwiegend das Koordinationsverhalten organosubstituierter Dithioformiato- und Thioformamido-Liganden gegenüber Haupt- und Nebengruppen-

elementen in höheren Oxidationsstufen untersucht[3,4,19-27,42-44].

Eine holländische Arbeitsgruppe (Univ. Nijmegen) hat Reaktionen der ambidenten Liganden $[X\text{-}C(Y)\text{-}Z]^-$ mit Platinmetallen beschrieben[5-9,31,32,45-47]. In zwei kürzlich erschienen Arbeiten berichten Ambrosius et al. über Molybdän- und Wolfram-Komplexe mit den erwähnten Chelatliganden[48,49].

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, das Koordinationsverhalten der Ligandensysteme A und B bzw. der davon abgeleiteten Sulfide und Oxide gegenüber Mangan, Rhenium und Eisen in niedrigen Oxidationsstufen zu untersuchen. Als Schwerpunkte sind die Bindungs- und Stereoisomerie sowie das dynamische Verhalten der freien und koordinierten Liganden zu nennen. Deshalb wird der Versuch unternommen, mit Hilfe molekülspektroskopischer Methoden (IR, MS, ^{1}H-, ^{13}C-, ^{31}P-NMR) eindeutige Aussagen über die vorliegende Konfiguration zu erhalten. Der spektroskopische Befund wird an einigen Beispielen durch Röntgenstrukturbestimmung abgesichert.

1. Allgemeine Vorbemerkungen

1.1. Darstellungsmethoden von Tetracarbonyl- und Tricarbonyl-Chelatkomplexen

Zur Darstellung der Tetra- und Tricarbonylkomplexe des Mangans und Rheniums mit organosubstituierten Dithioformiat- und (Thio)formamid-Liganden sind drei allgemeine Verfahren bekannt:

[1] Umsetzung von Carbonylmetallhalogeniden mit den Alkalisalzen der Liganden[43,44,50]

$$(Hal)M(CO)_5 + M'^{+}XC(Y)Z^{-} \longrightarrow M[XC(Y)Z](CO)_4 + M'^{+}Hal^{-} + CO \qquad (1)$$

M = Mn, Re; M' = Li, Na, K; Hal = Cl, Br

X = S, NPh; Z = NR_2, OR, SR, PPh_2

Y = O, S

[2] Umsetzung von Carbonylmetallhalogeniden mit protonierten Liganden[43,44,51]

$$(Hal)M(CO)_5 + HN(R)C(X)PPh_2 \xrightarrow{+ Et_3N} \begin{cases} M[XC(NR)PPh_2](CO)_4 + CO \\ \quad (- HHal) \\ M(Hal)[RHNC(X)PPh_2](CO)_3 + 2\,CO \\ M(Hal)[RHNC(X)PPh_2](CO)_4 + CO \end{cases} \qquad (2)$$

M = Mn, Re; Hal = Cl, Br

X = O, S

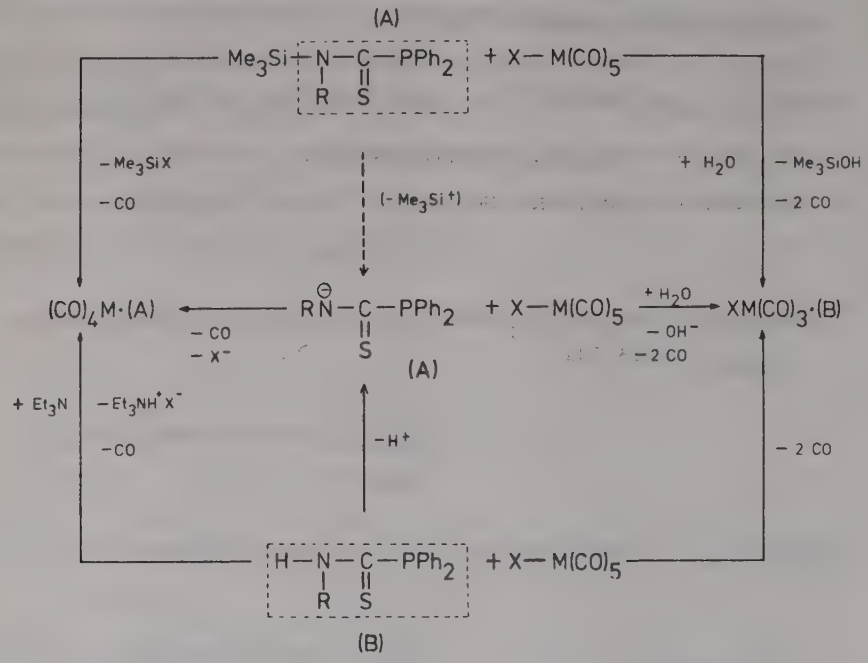
[3] Umsetzung von Carbonylmetallhalogeniden mit silylierten[51] oder stannylierten[39] (Thio)amiden ("Silylmethode").

$$(Hal)M(CO)_5 + Me_3M'\text{-}N(R)C(X)PPh_2 \longrightarrow M[XC(NR)PPh_2](CO)_4 + Me_3M'Hal + CO \qquad (3)$$

M = Mn, Re; Hal = Cl, Br

X = O, S; R = Ph, Me, Et; M' = Si (Sn)

Die Zusammenhänge zwischen den drei Verfahren sind im folgenden Schema (1) für die Thioformamide und Pentacarbonylmetallhalogenide dargestellt:



Schema 1

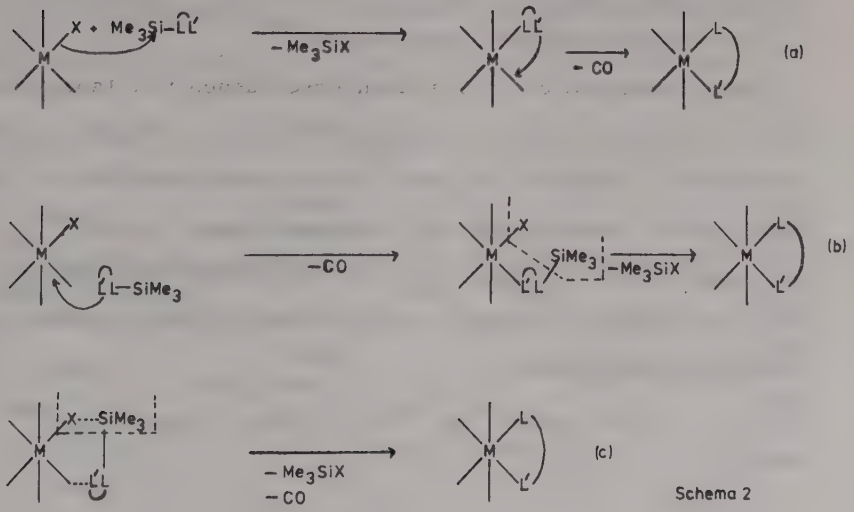
Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle drei Methoden angewandt. Die erste Methode erwies sich aber als unzweckmäßig, da die aus $LiPPh_2$ und RNCS gewonnenen Salze infolge ihrer Luftempfindlichkeit leicht zersetzt werden. Dies führt zu Schwierigkeiten beim Reinigen und geringeren Ausbeuten.

Die sogenannte Silylmethode[38] wurde weiterentwickelt und zur Übertragung der heteroallylischen Liganden auf das Metallzentrum angewandt. Sie liefert wie Methode [2] die gesuchten Komplexe in reiner Form und hoher Ausbeute. Der genaue Reaktionsmechanismus ist noch nicht geklärt. Für den kritischen Schritt kommen in Frage (Schema 2):

a. Halogensubstitution,

b. CO-Substitution und

c. Synchronmechanismus.



Schema 2

Neben den erwähnten Methoden existieren auch einige spezielle Verfahren. So erhält man Dithiocarboxylato-Komplexe durch CS_2-Insertion in Metall-Kohlenstoff-Bindungen[52]:

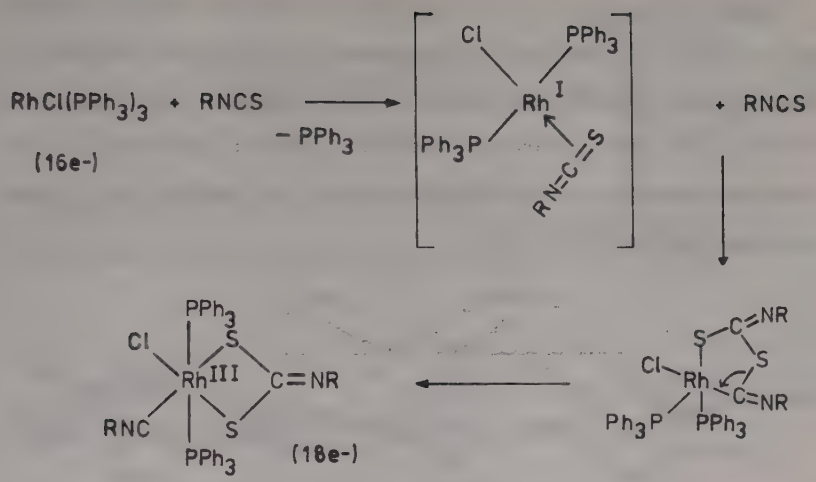
$$[MR(CO)_5] + CS_2 \longrightarrow [M(S_2CR)(CO)_4] + CO \qquad (4)$$

Thioxanthogenato-Komplexe und verwandte Verbindungen erhält man durch Umsetzung von $[M(CO)_5]^-$ mit MeI und CS_2 bzw. MeNCS[53,54].

1.2. Reaktionen von Chelat-Komplexen

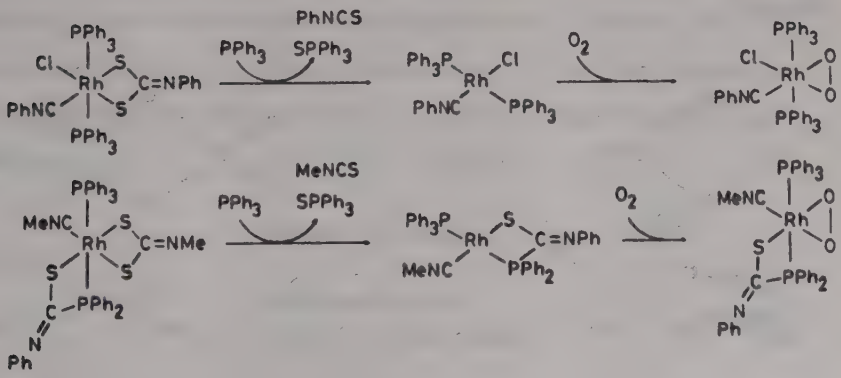
Die Chelatkomplexe stellen interessante reaktive Verbindungen dar, da sowohl Reaktionen am Metallcarbonylgerüst als auch am Liganden durchgeführt werden können. Wie generell bei Carbonylkomplexen lassen sich auch hier CO-Gruppen durch P- und N-Donormoleküle substituieren[55].

Nach Thewissen und Gal führen Umsetzungen von Isothiocyanaten mit Rhodium- und Iridiumverbindungen zu Komplexen mit "flexiblen" Liganden, an denen Austauschprozesse möglich sind und die als katalytische Modellsysteme dienen können[5,7,8]. Die Grundreaktion besteht in einer Disproportionierung des h^2-Isothiocyanat-Liganden zu Dithiocarbonimidat und Isocyanid (oxidative Addition):



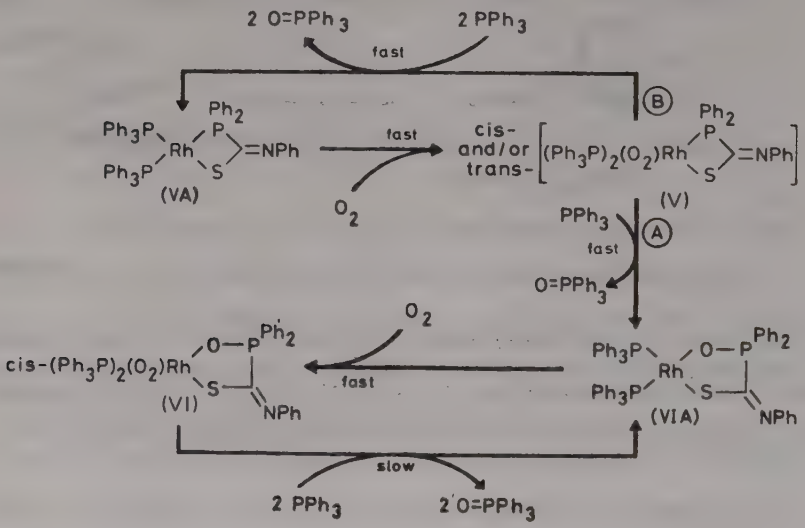
Schema 3

Der Chelatligand wird durch überschüssiges Triphenylphosphin unter Schwefel-Abstraktion verdrängt (reduktive Eliminierung). Mit Sauerstoff bildet sich leicht ein O_2-Komplex (Schema 4).

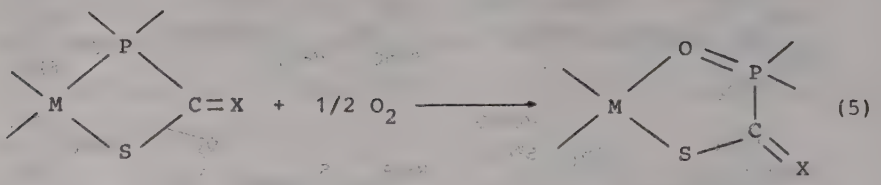


Schema 4

Planare Rhodium(I)- und Iridium(II)-Chelatkomplexe vermögen O_2 (und H_2) teilweise reversibel aufzunehmen (Schema 5). Dabei tritt allmählich Oxidation des Liganden nach Gl. 5 ein. Im Falle der Dithioformiat-Komplexe erfolgt spontane Oxidation zum Phosphinsulfid-Komplex durch intramolekulare Schwefeleinschiebung[51] (Gl. 6).



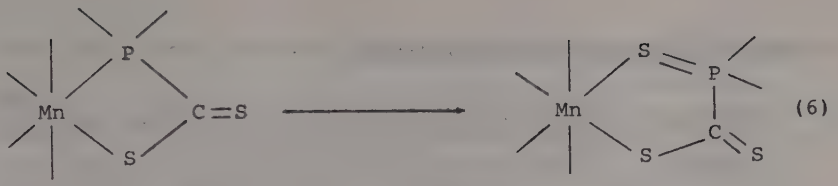
Schema 5



(5)

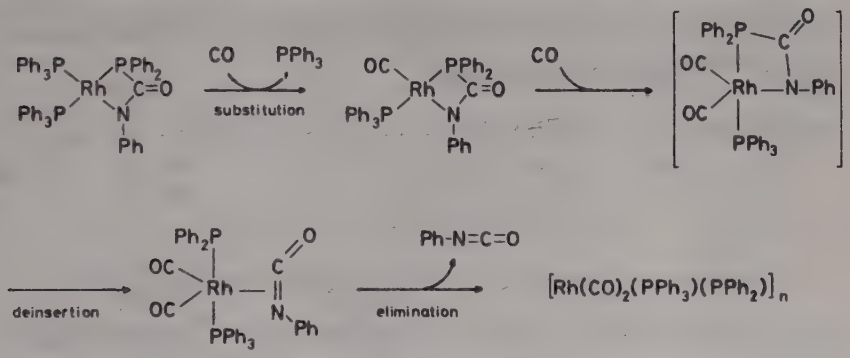
M = Rh, Ir

X = NR, S



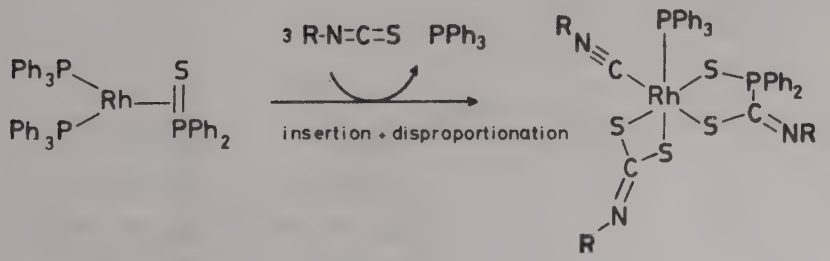
(6)

Eliminierungsreaktionen sind vor allem an den weniger stabilen Phosphinoformamid-Liganden beobachtet worden[8].



Schema 6

Die Isocyanat-Eliminierung aus dem entsprechenden Phosphinsulfid-Komplex führt zur Bildung von h^2-Ph_2PS-Komplexen und stellt eine Alternative zu den bekannten Verfahren dar. Der π-Komplex läßt sich durch Aufnahme von 3 Mol Isothiocyanat wieder in einen oktaedrischen Bis(S,S'-chelat)-Komplex umwandeln:

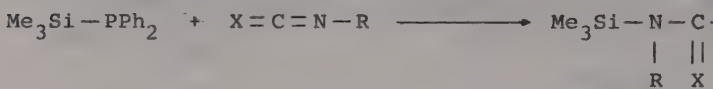


(7)

2. Heteroallylische Ligandensysteme

2.1. Darstellung von N-silylierten und freien Phosphino-(thio)-formamiden, (Thio)carbamoylphosphinsulfiden und -oxiden

Ähnlich wie die Sn-P[56,57] und Ge-P-Bindung[58] wird auch die Si-P-Bindung leicht von 1,2-dipolaren Molekülen elektrophil angegriffen. Die Heteroallene Isothiocyanat und Isocyanat bilden luft- und feuchtigkeitsempfindliche 1:1-Insertionsprodukte[30,41] mit Si-N-Bindung.

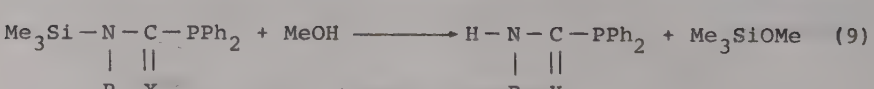


(8)

1

X = S	X = O
1a: R = Ph	1d: R = Ph
1b: R = Me	1e: R = Me
1c: R = Et	

Solvolysiert man die Insertionsprodukte mit Methanol, erhält man die freien (Thio)amide, die nach Umkristallisieren aus Methanol (R = Ph, Me) bzw. Methanol/Ethanol (R = Et) in reiner Form anfallen[51,59].



(9)

1 2

X = S	X = O
2a: R = Ph	2d: R = Ph
2b: R = Me	2e: R = Me
2c: R = Et	2f: R = t-Bu

Eine alternative Methode bietet die Umsetzung äquivalenter Mengen Diphenylphosphin mit Iso(thio)cyanaten[28,60,61].

Die (Thio)carbamoylphosphinsulfide erhält man durch Umsetzung der entsprechenden Phosphine mit Schwefel[29,59,61].

(10)

2 3

X = S: 3a: R = Ph; 3b: R = Me; 3c: R = Et

X = O: 3d: R = Ph; 3e: R = Me

Zur Darstellung der Ethylverbindung 3c setzt man Diphenylphosphinsulfid[62] mit Ethylisothiocyanat unter Zusatz von Triethylamin um[61].

Die analogen (Thio)carbamoylphosphinoxide werden aus Diphenylphosphinoxid[63] und Iso(thio)cyanat dargestellt[33,35,59,61].

(11)

4

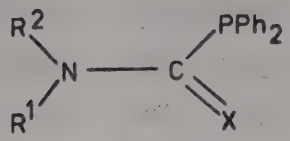
X = S: 4a: R = Ph; 4b: R = Me; 4c: R = Et

X = O: 4d: R = Ph; 4e: R = Me

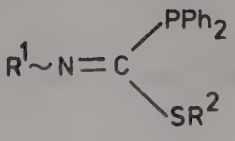
2.2. Stereoisomerie

2.2.1. N-silylierte und freie (Thio)amide

Bei den Insertionsprodukten und freien (Thio)amiden sind grundsätzlich Bindungs- und Rotationsisomere möglich. Aufgrund der spektroskopischen Daten kann die Imid-Form ausgeschlossen werden[64].



Amid



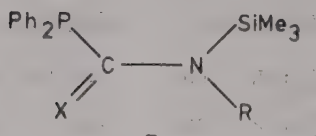
Imid

R^1 = Alkyl, Aryl

R^2 = H, $SiMe_3$

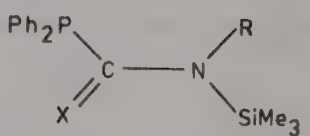
X = S, O

Stereoisomere können durch gehinderte Rotation um die C-N-Pseudo-Doppelbindung entstehen. Es liegen ähnliche Verhältnisse wie in (Thio)carbonsäureamiden vor.



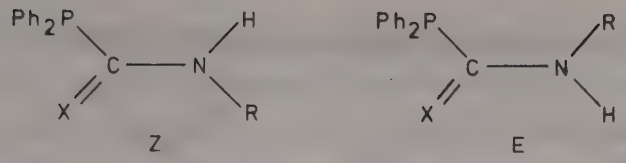
E

(R trans P)



Z

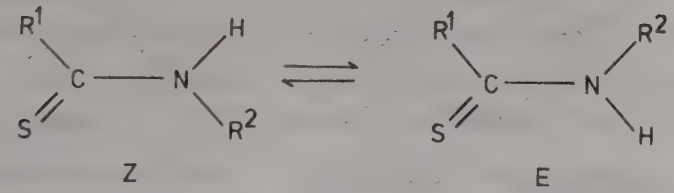
(R cis P)



Z E

R=Ph,Me,Et; X=S,O

Wie umfangreiche Untersuchungen von Walter et al.[65,66] an Thiocarbonsäureamiden ergeben haben, ist das Verhältnis zwischen E- und Z-Isomeren von den Substituenten am Kohlenstoff und Stickstoff abhängig. In sekundären Amiden und Thioamiden überwiegt normalerweise die Z-Form[67].



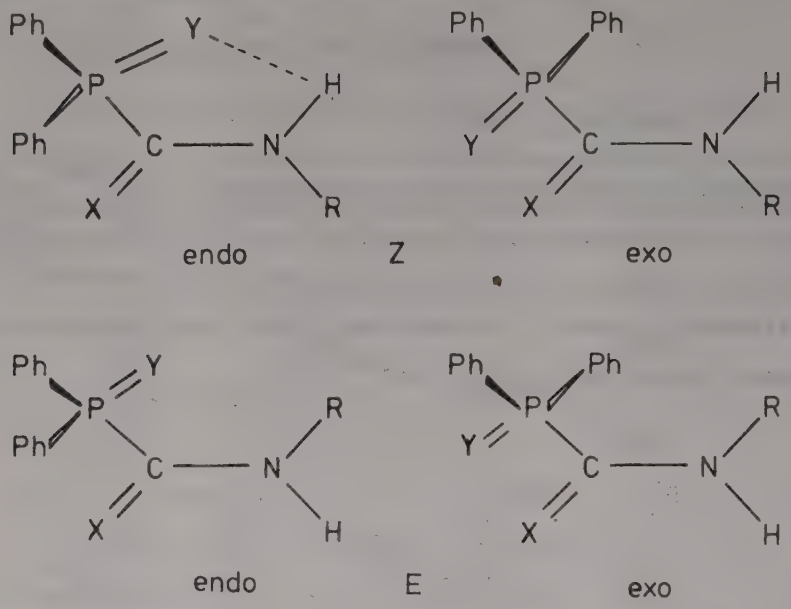
Z E

R^1 = Alkyl, Aryl

R^2 = Alkyl, Aryl, Me_3Si

Bei den N-Silylverbindungen ist jedoch das Verhältnis der E/Z-Isomeren nicht von vornherein abzuschätzen, da der Organorest R^1 und die Me_3Si-Gruppe in ihrer sterischen Wirkung miteinander konkurrieren. Bei starker sterischer Beanspruchung kann sogar eine Umlagerung in die Thioimid-Form erfolgen[68].

2.2.2. (Thio)carbamoylphosphinsulfide und -oxide



R=Ph, Me, Et ; X=Y=S, O

In den Phosphinoxiden und -sulfiden können durch die unterschiedliche Einstellung der (Thio)phosphorylgruppe zusätzliche Konformere auftreten, die hier mit "exo" und "endo" (bezogen auf P=Y) bezeichnet werden[69]. Wie die Modellbetrachtung zeigt, ist die exo-Konformation des E-Isomeren sterisch sehr ungünstig. Daher dürfte auch im Z-Isomeren die endo-Form begünstigt sein. Dafür würde die langwellige Lage der ν(N-H)-Bande im IR-Spektrum sprechen[70,71] (intramolekulare Wasserstoff-Brücke). Für N-Sulfonylthioamide, $R^1C(S)NHSO_2R^2$ (R^1 = R^2 = Alkyl, Aryl), scheint die exo-Form günstiger zu sein[72,73]; im Falle des N-(Phenylsulfonyl)thiopropionsäureamids wurde sie kristallographisch nachgewiesen[72]. Dieses Ergebnis bestätigt unsere Überlegungen,

da anscheinend die Wechselwirkung der C=S-Gruppe mit den P=X- (X = O, S) bzw. S=O-Gruppen entscheidend ist. Durch die unterschiedliche Position des Phosphoryl- und Sulfonyl-Substituenten wird in beiden Fällen die sterisch günstigste Anordnung gewährleistet.

2.3. Diskussion der IR-Spektren

Die IR-Daten der silylierten und freien Phosphino-thioformamide sprechen in ihrer Gesamtheit für das Vorliegen der Thioamid-Form[28,29,35]. Die charakteristischen Banden bei 1500 - 1590 bzw. 1320 - 1360 cm^{-1} (vgl. Tab. 1 und Abb. 1) sind den Gerüstschwingungen ν_1(NCS) und ν_2(NCS) zuzuordnen[51]. In den N-Silylderivaten erscheint ν_1(NCS) nur mit sehr geringer Intensität. Walter et al.[68] führen diese Anomalie auf die π-Wechselwirkung zwischen N und Si zurück und nehmen eine langwellige Verschiebung in den Bereich 1400 - 1300 cm^{-1} an. Die genaue Ursache ist nicht geklärt. Im Falle des isomeren S-Alkylthioimids wären für ν_1(NCS) Werte um 1600 cm^{-1} zu erwarten. Auf die eigentlichen Substituentenschwingungen (N-R, $-PPh_2$) soll nicht näher eingegangen werden, da hierfür genügend Literatur existiert[74,75].

Für das Viermassensystem -N-C(S)-P- sind drei Valenzschwingungen zu erwarten, wobei die inneren Molekülschwingungen infolge starker Kopplungen nicht diskreten Gruppen zugeordnet werden können, sondern sich über das gesamte Gerüst erstrecken. Art und Umfang der Kopplungen werden dabei wesentlich von den Substituenten beeinflußt, die ebenfalls am Resonanzsystem beteiligt sein können. Deshalb haben Jensen und Nielsen[76] vorge-

Tab. 1. IR-Gruppenfrequenzen (fest, KBr) der Liganden 1a-e, 2a-f, 3a-e und 4a-e [cm^{-1}]

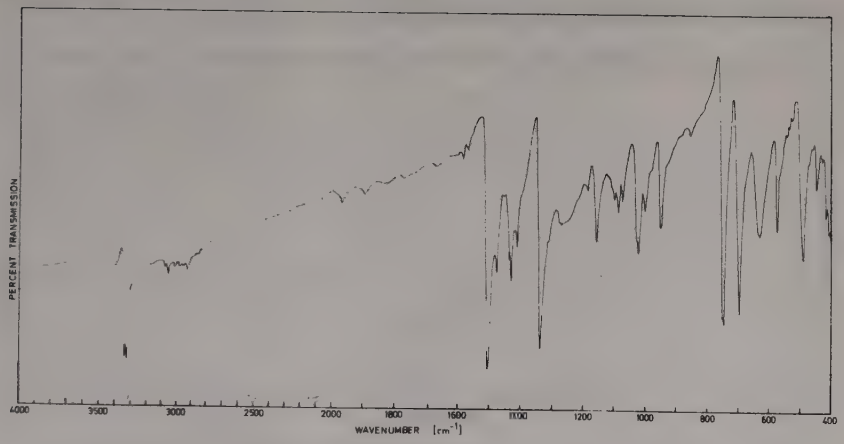
Verbindung		ν(N-H)	ν_1(NCS)	ν_2(NCS)	ν(P=S / P=O)	
$Me_3SiN(Ph)C(S)PPh_2$	(1a)		1530 s	1315 sst		
$Me_3SiN(Me)C(S)PPh_2$	(1b)		1505 m	1340 sst		
$Me_3SiN(Et)C(S)PPh_2$	(1c)		1505 s	1360 sst		
$HN(Ph)C(S)PPh_2$	(2a)	3300 st	1525 sst	1384 st		
$HN(Me)C(S)PPh_2$	(2b)	3340 m	1502 sst	1337 sst		
		3330 m				
$HN(Ph)C(S)P(S)Ph_2$	(3a)	3150 s	1535 sst	1385 st	640 st	
		3100 s				
$HN(Me)C(S)P(S)Ph_2$	(3b)	3225 s	1520 sst	1360 st	625 st	
		3190 s				
$HN(Et)C(S)P(S)Ph_2$	(3c)	3195 m	1503 sst	1360 st	635 st	
$HN(Ph)C(S)P(O)Ph_2$	(4a)	3085 m	1525 sst	1370 sst		1182 sst
$HN(Me)C(S)P(O)Ph_2$	(4b)	3160 m	1518 sst	1350 m		1185 sst
$HN(Et)C(S)P(O)Ph_2$	(4c)	3110 m	1525 sst	1328 m		1178 sst

Fortsetzung Tab. 1.

Verbindung		ν(N-H)	ν_1(PNCO)	ν_2(PNCO)	ν_3(PNCO)	ν(P=S / P=O)	
$Me_3SiN(Ph)C(O)PPh_2$	(1d)		1625 st	1544 m	1250 st		
$Me_3SiN(Me)C(O)PPh_2$	(1e)		1612 sst	-	1254 st		
$HN(Ph)C(O)PPh_2$	(2d)	3260 m	1625 sst	1538 st	1238 st		
		3240 m					
$HN(Me)C(O)PPh_2$	(2e)	3330 st	1610 sst	1515 st	1230 st		
$HN(t\text{-}Bu)C(O)PPh_2$	(2f)	3310 m	1628 sst	1505 st	1244 m		
$HN(Ph)C(O)P(S)Ph_2$	(3d)	3260 m	1655 sst	1525 sst	1235 m	625 s	
$HN(Me)C(O)P(S)Ph_2$	(3e)	3275 m	1645 sst	1543 st	1255 m	620 s	
$HN(Ph)C(O)P(O)Ph_2$	(4d)	3180 m	1640 sst	1530 sst	1240 st		1170 st
$HN(Me)C(O)P(O)Ph_2$	(4e)	3250 m	1660 sst	1515 st	1245 st		1175 sst

schlagen, den charakteristischen Thioamid-Banden die Bezeichnungen A-G zu geben, wobei jede Bande durch unterschiedliche Anteile an den Gruppenschwingungen ausgezeichnet ist. Als Gruppenfrequenzen werden in der Literatur[44,76] Absorptionen zwischen 1500 - 1590 (B), 1300 - 1380 (C) und 890 - 980 cm^{-1} (D) angegeben. Thioamid-A (>1600 cm^{-1}) tritt nur in primären Amiden auf und entspricht im wesentlichen der sym. NH_2-Deformationsschwingung. Die Thioamid-B-Bande hat ausgeprägten ν(C=N)-Charakter, während die Zusammensetzung der C- und D-Banden sehr komplex ist. In den Phosphino-thioformamiden wird die Thioamid-D-Bande von einigen Autoren[8,44] als ν(PCS) zugeordnet. Diese Absorption, die in unserem System als ν_3(PNCS) zu bezeichnen wäre, ist jedoch weniger charakteristisch, da sie oft mit geringer Intensität und wechselnder Frequenz erscheint. Wir beschränken uns deshalb im folgenden auf die Diskussion der Thioamid-B- und -C-Banden ν_1, ν_2(NCS)[41]. Diese Zuordnung scheint uns deswegen als praktikabel, weil wir keine wesentlichen Unterschiede zwischen Carbonsäureamiden und Phosphinoformamiden beobachtet haben. Nach Arbeiten von Walter et al.[65-69,72] unterscheiden sich die E- und Z-Form der Thioamide in den charakteristischen Frequenzen, jedoch ist eine absolute Zuordnung sehr fragwürdig. Deshalb stützen sich unsere Argumente für die Konformationsanalyse mehr auf die NMR-spektroskopischen Untersuchungen (vgl. Abschn. 2.4.).

Die N-H-Valenzschwingungen der Thiocarbamoylphosphine 2a-c erscheinen zwischen 3300 und 3340 cm^{-1} und entsprechen daher schwachen N-H-Bindungen[70]. Die N-H-Valenzabsorptionen der Thiocarbamoylphosphinsulfide 3a-c und -oxide 4a-c sind langwellig



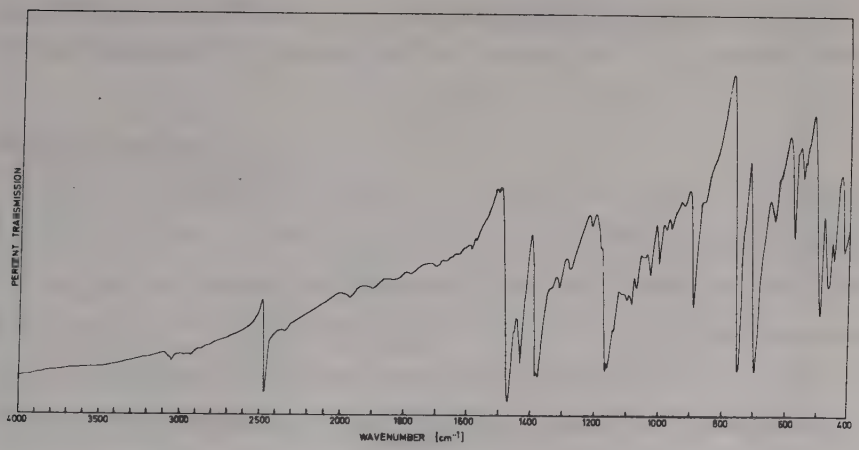
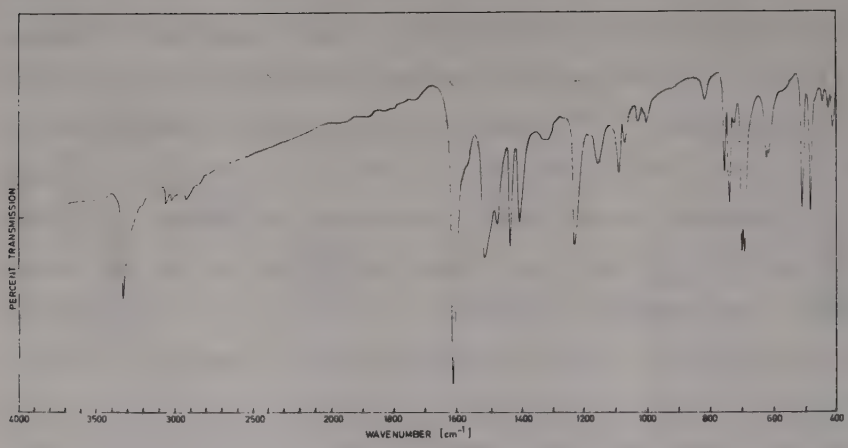


Abb. 1. IR-Spektren von $HN(Me)C(S)PPh_2$ (2b, oben) und $DN(Me)C(S)PPh_2$ (2b, unten) (4000 - 400 cm^{-1}; fest, KBr)



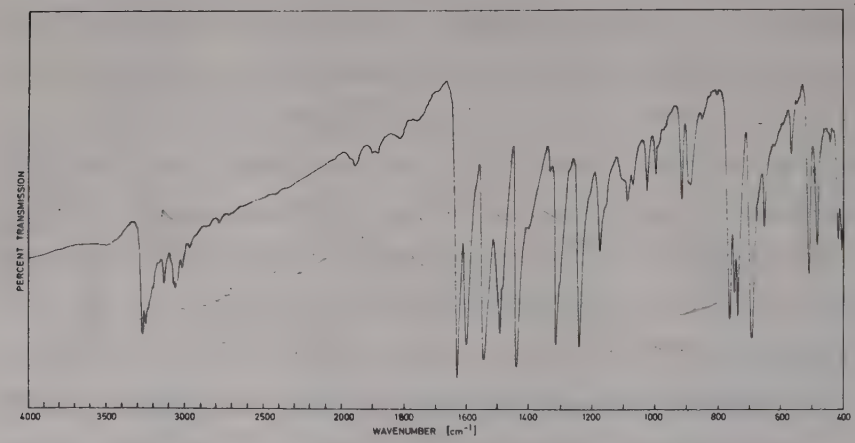
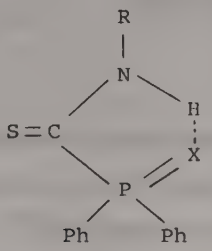


Abb. 2. IR-Spektren von $HN(Me)C(O)PPh_2$ (2e, oben) und $HN(Ph)C(O)PPh_2$ (2d, unten) (4000 - 400 cm^{-1}; fest, KBr)

verschoben (vgl. Tab. 1). Dieses Ergebnis ist im Sinne einer Bindungslockerung zwischen Stickstoff und Wasserstoff zu deuten und läßt intramolekulare Wasserstoffbrückenbildung vermuten[29,71].



X = O, S

Im Thioamid-Valenzschwingungsbereich unterscheiden sich Thiocarbamoylphosphinsulfide und -oxide nur wenig von den Thiocarbamoylphosphinen mit dreibindigem Phosphor. Ungeachtet der Bindungskopplung im Molekülgerüst lassen sich die Absorptionen bei 625 - 640 cm^{-1} und 1170 - 1185 cm^{-1} den P=S- bzw. P=O-Bindungen zuordnen[61].

Die N-H-Valenzschwingungen der Phosphinoformamide 2d-f, 3d,e und 4d,e liegen im gleichen Bereich wie bei den entsprechenden Thioamiden und zeigen den gleichen Trend beim Übergang vom dreibindigen zum fünfbindigen Phosphor[59]. Die Amid-Gerüstfrequenzen der silylierten und freien Formamide zwischen 1670 und 1200 cm^{-1} sind gut zu lokalisieren (vgl. Tab.1 und Abb. 2). Die sehr intensive Bande oberhalb 1600 cm^{-1} ("Amid I") kann formal der ν(C=O)-Schwingung zugeordnet werden und die langwelligere bei 1500 - 1520 cm^{-1} ("Amid II") einer C=N-Doppelbindung. Wegen der Schwingungskopplung und der Beteiligung des Phosphors am Amidsystem werden die drei charakteristischen Banden besser als ν_1, ν_2, ν_3(PNCO) bezeichnet. Eine Besonderheit der N-silylierten

Formamide 1d,e ist das Fehlen der zweiten Amidbande um 1520 cm^{-1}. Ähnliche Anomalien wurden in den N-Silylthioamiden gefunden (s. oben).

2.4. Diskussion der NMR-Spektren

2.4.1. ^{1}H-NMR-Spektren

Nach umfangreichen ^{1}H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Walter et al. an sekundären Thioamiden[65,77] und ihren N-Silylderivaten[68] sowie Thioimidaten[65], Thioimiden[78] und Thioimidium-Salzen[79] stehen E- und Z-Isomere grundsätzlich miteinander im Gleichgewicht und lassen sich einwandfrei identifizieren. In einigen Fällen gelingt auch die präparative, dünnschichtchromatographische Trennung[65]. Die Protonensignale des E-Isomeren sind generell stärker abgeschirmt, wobei trans-Fernkopplungen größer als cis-Kopplungen ausfallen.

Die ^{1}H-NMR-Spektren der Phosphino-(thio)formamide 2b,c,e zeigen vier Linien (Dublett von Dubletts) für die N-Methylgruppe (2b,e) (vgl. Abb. 3) bzw. ein Multiplett für die N-Methylengruppe (2c). Es findet sich kein Hinweis auf die tautomere Thioimid-Form. Im ^{1}H-NMR-Spektrum von 2b (Lsg. Aceton-d_6) beobachtet man einen Austausch von H gegen D, der sich im Auftreten eines neuen Signals bei 3,17 ppm (^4J = 0,6 Hz) bemerkbar macht. Nach eintägiger Reaktionszeit in Aceton-d_6 findet man nur noch ein breites Signal. Der vollständige Deuterium-Austausch wird durch das IR-Spektrum (s. Abb. 1) bestätigt.

Da sich die Frequenzdifferenzen invariant gegen die Änderung der Feldstärke, der Temperatur und des Lösungsmittels

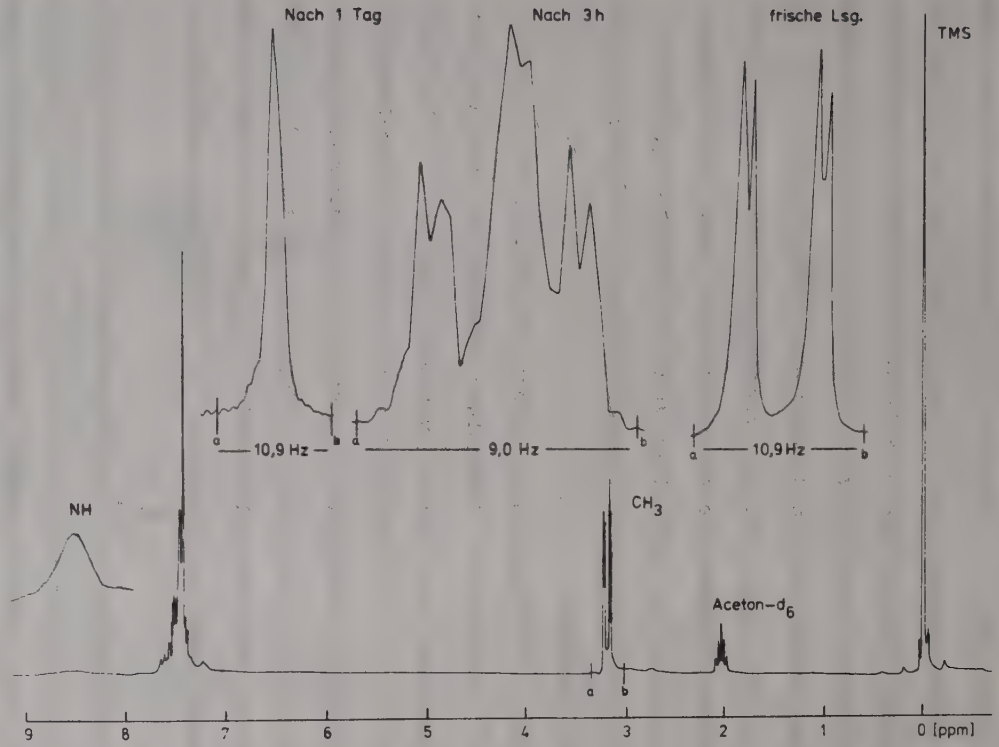


Abb. 3. Zeitabhängiges ^{1}H-NMR-Spektrum von $HN(Me)C(S)PPh_2$ (2b) (Lsg. Aceton-d_6, int. TMS-Standard)

verhalten, besteht kein Zweifel, daß es sich um eine zweifache Kopplung, nämlich vicinale $^{3}J(C\underline{H}\text{-}N\underline{H})$- und heteroallylische trans-$^{4}J(^{31}P\text{-}C\underline{H})$-Kopplung, handelt. Für die cis-Kopplung wäre ein kleinerer Wert zu erwarten. 2a-e liegen demnach sehr wahrscheinlich stereospezifisch in der Z-Form vor; durch die raumfüllende PPh_2-Gruppe bzw. das freie Elektronenpaar am Phosphor wird die E-Form sterisch viel ungünstiger. Temperaturabhängige Messungen ergeben keinen Hinweis auf Isomerisierung; die Verringerung der Linienzahl mit zunehmender Temperatur ist auf die größere Linienbreite zurückzuführen, wobei die Phosphor-Kopplung nicht mehr aufgelöst wird. Bei hohen Temperaturen (150 - 180°C) erfolgt so rascher Austausch, daß auch die NH-Kopplung ausbleibt.

Da die $^{31}P\text{-}^{1}H$-Kopplungen gewöhnlich alternieren, d. h. $^{2n+1}J > {}^{2n}J$, sollte die ^{4}J-Kopplung zwischen CH_2 bzw. CH_3 und P nicht mehr oder nur schwach zu beobachten sein[80]. Der gefundene Wert (0,5 - 0,9 Hz) läßt sich mit einer trans-Pseudoallyl-Kopplung vereinbaren und stützt die angenommene Z-Konfiguration mit erheblichem C=N-Doppelbindungsanteil (vgl. Tab.2). Im Spektrum des N-Methylformamids (2e) erscheint das CH_3-Signal bei höherem Feld und kleinerer $^{4}J(^{31}P\text{-}CH)$-Kopplungskonstante als bei 2b.

In den Spektren der (Thio)carbamoylphosphinsulfide 3a-e und -oxide 4a-e findet man eine erhöhte $^{4}J_{PH}$-Heteroallyl-Kopplungskonstante von 1,6 - 1,9 Hz[61]. Für das ^{1}H-Signal der Methylengruppen in 3c und 4c sind theoretisch 16 Linien zu erwarten (Dublett von Dubletts von Quartetts), von denen durch teilweise Überlagerung nur 13 Linien in Erscheinung treten (vgl. Abb. 4

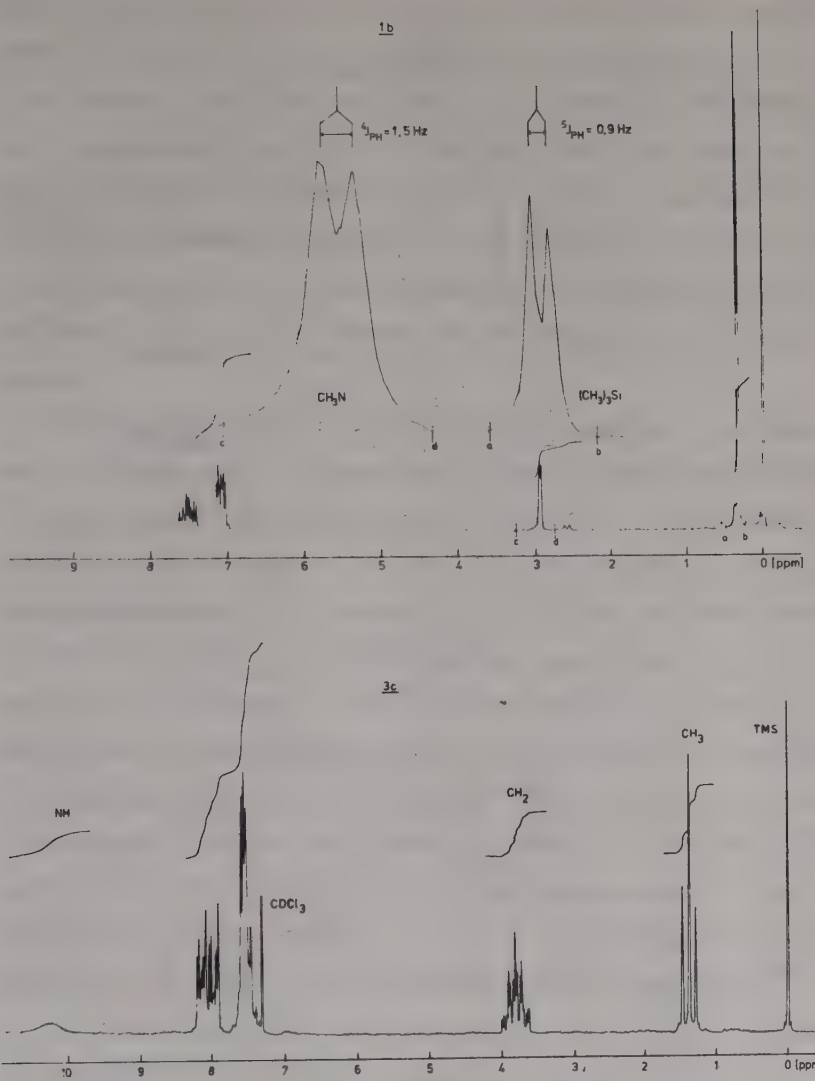


Abb. 4. ^{1}H-NMR-Spektrum von $Me_3SiN(Me)C(S)PPh_2$ (1b) (Lsg. C_6D_6, int. TMS-Standard) und $HN(Et)C(S)P(S)Ph_2$ (3c) (Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard)

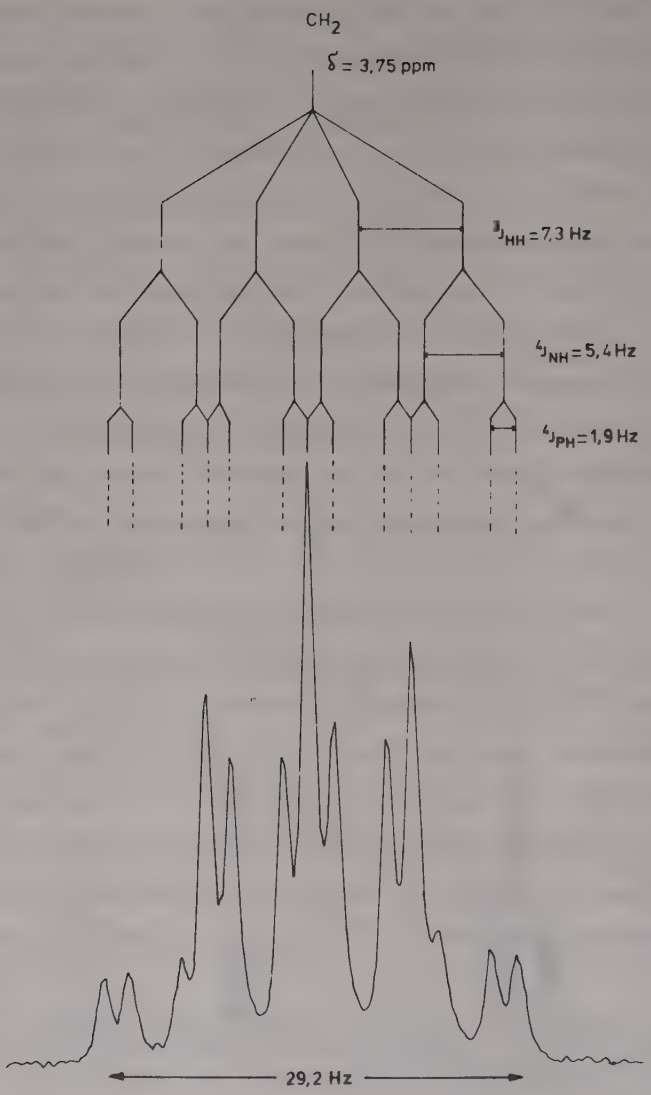


Abb. 5. Vergrößerter Ausschnitt des ^{1}H-NMR-Spektrums von $HN(Et)C(S)P(S)Ph_2$ (3c; Lsg. $CDCl_3$) mit Kopplungsschema

und 5). Die NH-Signale erscheinen als breite, nicht aufgelöste Peaks im Bereich δ = 9,5 - 10,5 ppm (Thioamide) bzw. 5,5 - 6 ppm (Amide). Die Lage des Signals ist stark solvensabhängig. Der unterschiedliche Frequenzbereich ist auf die höhere Acidität der Thioamide zurückzuführen[73]. Die Quartettaufspaltung des NH-Signals durch Kopplung mit der Methylgruppe ist nur bei tiefen Temperaturen zu beobachten. Durch Einstrahlen der NH-Frequenz läßt sich die vicinale CH_3-NH-Kopplung direkt nachweisen.

In den Spektren der N-silylierten (Thio)amide 1a-e findet man im allgemeinen ein Singulett für die Trimethylsilylgruppe und ein Dublett für die N-Methyl- (1b,e) bzw. ein Multiplett für die Methylen-Gruppe (1c). Die $^4J_{PH}$-Kopplungskonstante der Methylverbindungen 1b,e beträgt 1,5 - 2,0 Hz, ist also doppelt so groß wie in den freien (Thio)amiden 2b,e (vgl. Tab. 2). Daraus ist zu entnehmen, daß auch hier trotz der größeren sterischen Beanspruchung die CH_3-Gruppe vermutlich trans-ständig zum Phosphor angeordnet ist. Wegen der höheren Priorität der Silylgruppe ist diese Konfiguration jedoch als E-Form zu klassifizieren. Die Verbindungen 1a-e liegen wahrscheinlich sterisch einheitlich vor, da im Falle von Stereoisomerie größere Differenzen in der chemischen Verschiebung zu erwarten wären[68].

Die höhere trans-$^4J_{PH}$-Kopplungskonstante von 1b,e gegenüber 2b,e hängt offenbar mit einer stärkeren Delokalisation des π-Systems, d. h. der Einbeziehung der Silylgruppe durch (d-p)π-Wechselwirkung, zusammen. Zu diskutieren wäre auch ein rein induktiver Effekt des Silylsubstituenten. Entsprechend beobachtet man eine Hochfeldverschiebung der N-Alkylsignale von

Tab. 2. Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] in den ^{1}H- (Lsg. $CDCl_3$, int. Standard TMS) und ^{31}P-{^{1}H}-NMR-Spektren (Lsg. THF, ext. Standard 85 % H_3PO_4 / D_2O) von 1a-e, 2a-f, 3a-e und 4a-e

	^{1}H-NMR						^{31}P-NMR
	$\delta(Me_3Si)$	$\delta(NH)$	$\delta(CH_3)$	$\delta(CH_2)$	$^{5}J_{PH}$ / $^{4}J_{PH}$	$^{3}J_{NH}$ / $^{3}J_{HH}$	δ[a]
1a	0,33 s						20,9
1b	0,34 d[b]		2,93 d		0,9 / 1,5		19,8
1c	0,47 s		1,19 t	3,70 m		7,1	
1d	0,18 s						
1e	0,08 d		2,62 d		0,5 / 1,7		
2a							23,3
2b		9,5 b	3,19 d,d'		0,8	4,8	15,9
2c		9,5 b	1,33 t	3,77 m		7,3	17,1
2d							2,2
2e		5,7 b	2,82 d,d'		0,5	4,8	3,6
2f		5,5 b	1,28 s				

a) positives Vorzeichen: Tieffeldverschiebung gegen Standard b) C_6D_6

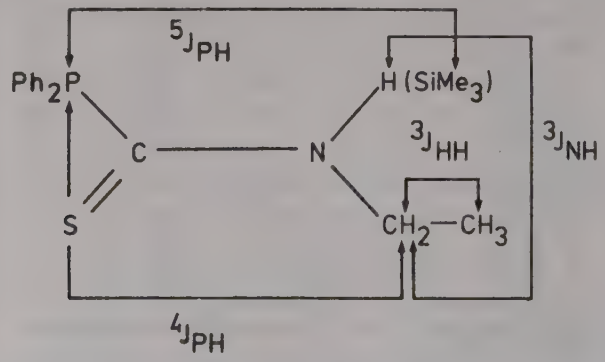
Fortsetzung Tab. 2.

	^{1}H-NMR					^{31}P-NMR
	δ(NH)	δ(CH_3)	δ(CH_2)	$^4J_{PH}$	$^3J_{NH}$ / $^3J_{HH}$	δ
3a						47,0
3b	10,5 b	3,29 d,d'		1,8	5,0	43,4
3c	10,4 b	1,35 t	3,75 m	1,9	5,4 7,3	44,9
3d						33,2
3e		2,94 d,d'		1,2	5,1	31,4
4a						19,4
4b	10,4 b	3,26 d,d'		1,6	5,0	19,5
4c	10,2 b	1,31 t	3,77 m	1,6	5,2 7,3	17,2
4d						14,8
4e		2,93 d,d'		1,2	5,1	

1b,c,e im Vergleich zu 2b,c,e. Für 1b,e findet man zusätzlich eine Aufspaltung des Trimethylsilyl-Signals von 0,5 - 0,9 Hz (vgl. Abb. 4). Diese würde einer $^{5}J_{PH}$-Homoallylkopplung entsprechen. Obwohl meßbare Homoallylkopplungen im allgemeinen auf die trans-Konfiguration beschränkt sind[81], werden in manchen Fällen auch cis-Kopplungen dieser Größenordnung beobachtet[78,81].

Die ^{31}P-NMR-Spektren der (Thio)carbamoylphosphine, -phosphinoxide und -phosphinsulfide sind teilweise in der Literatur[42,70] beschrieben, so daß auf eine ausführliche Diskussion verzichtet wird. Die N-silylierten und freien Thioformamide weisen ebenso wie die entsprechenden Phosphinoxide chemische Verschiebungen zwischen δ = 15 und 25 ppm auf. Das ^{31}P-Signal der Phosphinoformamide ist hochfeldverschoben (δ = 0 - 5 ppm); die Signale der Phosphinsulfide erscheinen dagegen bei tieferem Feld (δ = 30 - 50 ppm).

Schematische Darstellung der Kopplungsverhältnisse in den N-silylierten und freien Thioformamiden[150]



$^{3}J_{HH}$ = ^{3}J(CH-CH) $\quad$ $^{4}J_{PH}$ = ^{4}J(P-CH)

$^{3}J_{NH}$ = ^{3}J(CH-NH) $\quad$ $^{5}J_{PH}$ = ^{5}J(P-SiMe$_3$)

2.4.2. ^{13}C-NMR-Spektren*

Die C=S-Signale der N-Silylderivate 1a-c (vgl. Tab. 3 und Abb. 6) erscheinen zwischen δ = 216 und 222 ppm mit einer direkten P-C-Kopplungskonstante von 35 Hz. Die Lage des Signals ist anscheinend stark vom Lösungsmittel abhängig; dabei läßt sich partielle Hydrolyse zu 2a-c nicht ausschließen. Die $^3J_{PC}$-Kopplungskonstante der N-Methyl- bzw. N-Methylengruppe in 1b,c entspricht den erwarteten Werten von 10 - 25 Hz[80]. Das Me_3Si-Signal bei δ = 1,8 - 2,0 ppm zeigt keine Kopplung mit Phosphor.

In den Thioamiden 2a-c sind Lage und Kopplungskonstante des C=S-Signals gegenüber den N-silylierten Produkten nur wenig verändert. Im Vergleich zu den Thioketonen[82] und Dithiocarbonsäureestern[83,84] liegt das Signal an der Hochfeldseite des Erwartungsbereichs für ^{13}C=S-Resonanzen, was auf die Schwächung des C-S-Bindungsgrads durch die Delokalisation im Thioamid-System hinweist. Ungewöhnlich ist die fehlende Dublettaufspaltung der N-Alkylgruppe, für die eigentlich eine $^3J_{PC}$-Kopplungskonstante von etwa 20 Hz zu erwarten wäre.

In den ^{13}C-Spektren der Phosphinsulfide 3a-c und -oxide 4a-c beobachtet man eine Hochfeldverschiebung des CS-Signals und eine zwei- bis dreifache Zunahme der $^1J_{PC}$-Kopplungskonstante. Die Zunahme folgt dem allgemeinen Trend, daß Verbin-

---

* Die Spektren der Liganden 1a-c und 2d,e wurden mit einem Multikern-NMR-Spektrometer, Modell WP 80, der Fa. Bruker, alle anderen Verbindungen mit einem JOEL JNM-PS 100-PFT-Spektrometer mit Nicolet 1080-Rechner vermessen.

Tab. 3. Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] in den ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektren (Lsg. $CDCl_3$, int. Standard TMS) von 1a-c, 2a-e, 3a-c und 4a-c

	$\delta(Me_3Si)$	$\delta(CH_3)$	$\delta(CH_2)$	δ(C=S / C=O)	$^{1}J_{PC}$
1a	1,8 s			-	-
1b	1,8 s	38,4 d $^{3}J_{PC}$ = 26		221,7 d	35
1c	1,9 s	16,0 s	46,5 d $^{3}J_{PC}$ = 24	216,5 d	37
2a[a]				208,9 d[b]	37
2b		33,8 s		206,5 d[c]	34
2c		12,5 s	33,9 s	205,7 d[c]	34
2d[a]				175,0 d	16
2e		26,5 s		177,3 d[c]	13
3a				191,7 d[c]	69
3b		33,9 s		193,4 d[b]	68
3c		12,2 s	verdeckt	192,1 d[c]	66
4a				196,2 d[c]	90
4b		32,8 s		196,6 d[c]	88
4c		12,4 s	40,3 s	195,5 d[c]	88

a) $\delta(C_1$, N-Ph) = 141,1 d ($^{3}J_{PC}$ = 5 Hz) ppm [2a]; $\delta(C_1$, N-Ph) = 137,5 d ($^{3}J_{PC}$ = 3 Hz) ppm [2d].

b) Lsg. DMSO-d_6 / CD_3OD

c) Lsg. DMSO-d_6

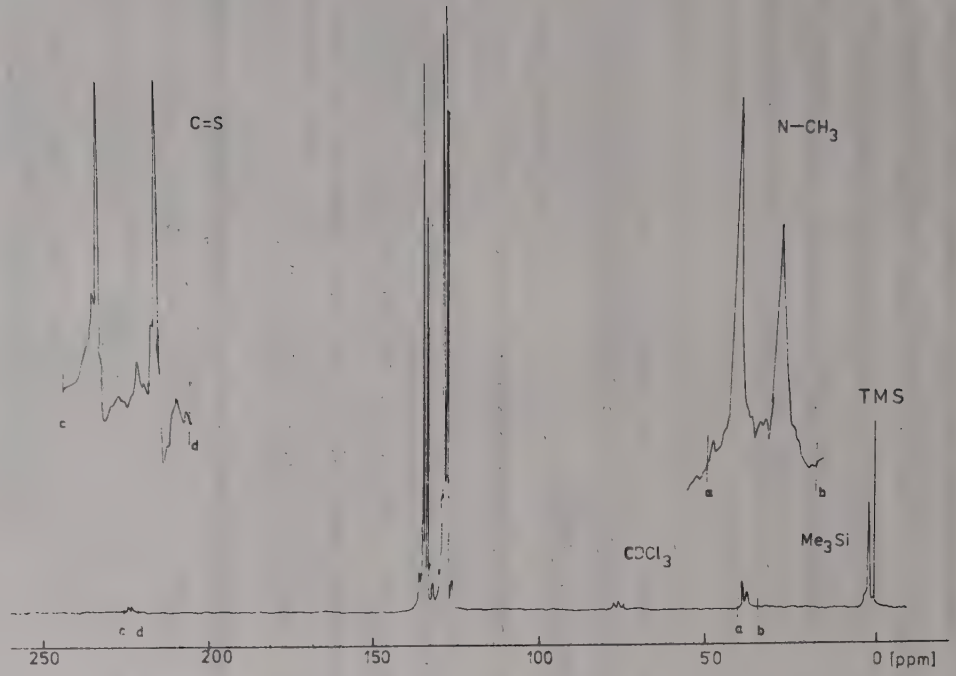


Abb. 6. ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektrum von $Me_3SiN(Me)C(S)PPh_2$ (1b) (Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard)

dungen mit pentavalentem Phosphor höhere Kopplungskonstanten aufweisen[80]. Wie in 2a-c wird keine $^3J_{PC}$-Kopplung der Alkylgruppe beobachtet.

In den ^{13}C-NMR-Spektren von 2d,e erscheint das CO-Signal als Dublett bei δ = 175 ppm mit kleinerer Kopplungskonstante ($^1J_{PC}$ = 12 - 16 Hz) als in den entsprechenden Thioamiden[51]. Die trans-$^3J_{PC}$-Kopplung mit dem N-Organorest beträgt in 2d nur 3 Hz und ist in der Methylverbindung 2e nicht mehr aufgelöst.

3. Tetracarbonylmangan- und -rhenium-Komplexe mit Phosphinothioformamid-Liganden

3.1. Darstellung und Eigenschaften

Bei der Umsetzung von Pentacarbonylmangan- und -rhenium-halogeniden mit den silylierten Thioamiden 1a-c in Tetrahydrofuran entstehen gemäß Gl. 12 in guter Ausbeute die monomeren cis-Tetracarbonylkomplexe 5a-c und 6a-c:

$$XM(CO)_5 + Me_3SiN(R)C(S)PPh_2 \xrightarrow{-\ CO} (CO)_4\overline{MSC(NR)P}Ph_2 + Me_3SiX \quad (12)$$

1 → 5, 6

X = Cl, Br

M = Mn	M = Re
5a: R = Ph	6a: R = Ph
5b: R = Me	6b: R = Me
5c: R = Et	6c: R = Et

Im Unterschied zu Thiocarbamat-[39] und Thioacetamid-Komplexen[40] beobachtet man keine Bildung von zweikernigen Komplexen,

da die Tetracarbonyl-Stufe durch den Phosphinliganden stabilisiert wird. Die Rohprodukte werden säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, CH_2Cl_2) und aus CCl_4 oder n-Hexan umkristallisiert.

Wesentlich für eine hohe Ausbeute an Tetracarbonylkomplex ist sorgfältiger Wasserausschluß. Besonders bei den Metallcarbonylbromiden tritt die Hydrolyse in Konkurrenz zur Halogentrimethylsilan-Abspaltung und führt zur Bildung der Tricarbonylkomplexe (vgl. Abschn. 4.). Metallcarbonylchloride erweisen sich demnach zur Darstellung von 5a-c und 6a-c als besser geeignet. Die Mangankomplexe 5a-c lassen sich auch nach der allgemeinen Methode [2] (s. Abschn. 1.1.) aus den freien Thioamiden 2a-c unter Zusatz von Triethylamin in benzolischer Lösung gewinnen. Nach der Salzmethode [1] erhält man 5a,b nur in geringer Ausbeute, da infolge der leichten Hydrolysierbarkeit der Ausgangsprodukte zum Teil Zersetzung eintritt. Die tiefgelben (M = Mn) bzw. blaßgelben (M = Re) Komplexe lösen sich gut in den gebräuchlichen organischen Solventien. Ihre monomere Struktur läßt sich durch Molmassebestimmung und Massenspektrum bestätigen. Im festen Zustand sind die Komplexe unter Schutzgas längere Zeit haltbar, in Lösung erfolgt leichte Zersetzung.

3.2. Molekülspektren und Bindungsfragen

3.2.1. IR-Spektren

Entsprechend der annähernden C_{2v}-Lokalsymmetrie der cis-$M(CO)_4$-Einheit sind bei den Komplexe 5a-c und 6a-c vier C-O-

Valenzschwingungen der Rassen 2 A_1 + B_1 + B_2 zu erwarten. Die beiden mittleren Banden fallen - besonders in Lösung - häufig zusammen (vgl. Tab. 4 und Abb. 7). Dabei kann die intensivste Bande der antisymmetrischen Schwingung der zueinander trans-ständigen C-O-Gruppen (Rasse B_1) zugeordnet werden[85]. Während die Variation des Metalls einen merklichen Einfluß auf die Frequenzlage der ν(C-O)-Banden hat, beobachtet man praktisch keine Frequenzverschiebung beim Übergang von N-Aryl- und N-Alkylthioamid-Liganden (vgl. Tab. 4).

Für den anionischen Thioformamid-Liganden $Ph_2PC(NR)S^-$ in den Chelatkomplexen 5a-c und 6a-c ist eine sehr intensive Bande bei 1550 - 1580 cm^{-1} charakteristisch, deren bemerkenswert kurzwellige Lage auf einen hohen ν(C=N)-Anteil hinweist und somit für eine Umlagerung des Liganden in die Thioformimidat-Form mit P,S-Koordination (XIII) spricht[64,76,86,87]. Allerdings kann die Lage der ν_1(NCS) ("Thioamid B") in Thioamid-Komplexen sehr unterschiedlich ausfallen (1600 - 1500 cm^{-1})[64,86-89], so daß darin allein noch kein Beweis für eine C=N-Doppelbindung zu sehen ist. Röntgenstrukturanalysen der Komplexe $Ni[SC(NPh)PCy_2]_2$ und $\{Mo[SC(NMe)PPh_2](CO)_2\}_2 \cdot 4\ CH_2Cl_2$[31] zeigen aber, daß der C-N-Abstand bei P,S-Koordination des Thioamid-Liganden besonders klein ist. Eine Röntgenstrukturbestimmung des Komplexes 5a bestätigt die P,S-Koordination[90].

Für den Indium(III)-Komplex $In[SC(NPh)PCy_2]_3$, läßt sich auf Grund spektroskopischer Daten und chemischer Reaktionen (Addition von S_8) S,N-Koordination (XIV) ableiten[42]. Bei Übergangsmetallen wurde die S,N-Koordination bisher nur im dimeren Molybdän-Komplex $[Mo(CO)_2L_2]_2$[31] und im tetrameren Rhodium-

Tab. 4. ν(C-O)-Frequenzen (fest, KBr; in Klammern: Lsg. n-Hexan) und ν(C=N)-Frequenzen (fest, KBr) der Komplexe 5a-c und 6a-c [cm^{-1}]

Verbindung	ν(C-O)	ν(C=N)
$(CO)_4\overline{MnSC(NPh)PPh_2}$ (5a)	2080 st (2084 st) 2010 sst (2000 sst) 1990 sst 1938 sst (1965 st)	1550 m
$(CO)_4\overline{MnSC(NMe)PPh_2}$ (5b)	2080 st (2084 st) 2010 Sch (2008 sst) 1998 sst 1942 st (1963 st)	1572 m
$(CO)_4\overline{MnSC(NEt)PPh_2}$ (5c)	2080 st (2083 st) 2005 Sch (2007 sst) 1998 sst 1940 sst (1963 st)	1568 m
$(CO)_4\overline{ReSC(NPh)PPh_2}$ (6a)	2100 st (2101 m) 2020 sst (2008 sst) 1987 sst 1930 sst (1959 st)	1555 m
$(CO)_4\overline{ReSC(NMe)PPh_2}$ (6b)	2100 st (2100 m) 2020 Sch (2008 sst) 1990 sst 1945 sst (1957 st)	1572 m
$(CO)_4\overline{ReSC(NEt)PPh_2}$ (6c)	2100 st (2101 m) 2020 sst (2008 sst) 1998 sst 1965 sst (1957 sst)	1582 m

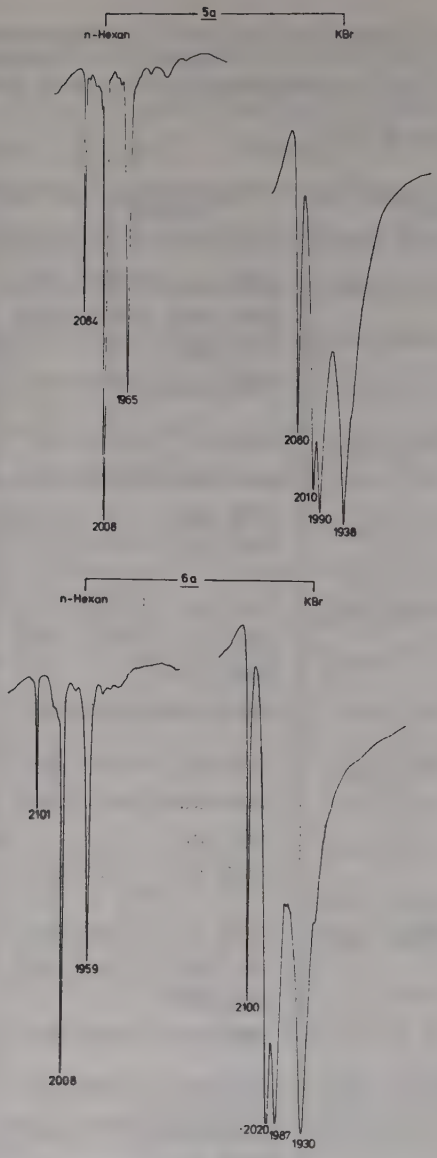
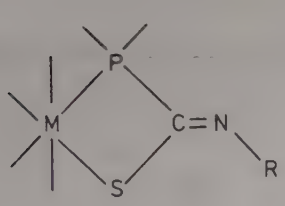
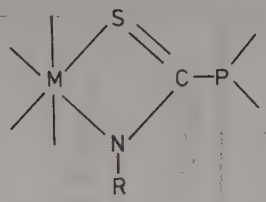


Abb. 7. C-O-Valenzabsorptionen [cm^{-1}] in den IR-Spektren von $(CO)_4\overline{MnSC(NPh)}PPh_2$ (5a) und $(CO)_4\overline{ReSC(NPh)}PPh_2$ (6a) (fest, KBr; Lsg. n-Hexan)

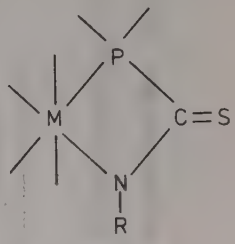
Komplex $[Rh(CO)_4L]_4$[32] nachgewiesen. Eine reine P,N-Koordination (XV) ist bei Thioamid-Komplexen in keinem Fall beobachtet worden.



XIII



XIV



XV

3.2.2. ^{1}H-NMR-Spektren

Die ^{1}H-NMR-Spektren (vgl. Tab. 5) sprechen in ihrer Gesamtheit eindeutig für die P,S-Koordination. Übereinstimmend mit der kurzwelligen Verschiebung der ν_1(NCS)-Valenzschwingung, beobachtet man eine Tieffeldverschiebung des N-Alkylsignals und eine beträchtliche Zunahme der $^4J_{PH}$-Kopplungskonstante. Für das P,N- bzw. S,N-koordinierte Isomere wäre eine langwelligere Thioamid-B-Bande und eine geringere Kopplung der N-Alkylgruppe mit Phosphor zu erwarten[49]. Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln und bei veränderter Feldstärke (80, 90 und 400 MHz) ergeben konstante Frequenzdifferenz, d. h. es handelt sich um eine heteroallylische trans-Kopplung, für die Werte von 3 - 5 Hz normal sind[79-81].

Die stereospezifische Z-Konfiguration der Komplexe 5a-c und 6a-c wird durch die Röntgenstrukturbestimmung von 5a

Tab. 5. Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] in den ^{1}H- (Lsg. $CDCl_3$, int. Standard TMS), ^{13}C-{^{1}H}- (Lsg. Aceton-d_6) und ^{31}P-{^{1}H}-NMR-Spektren (Lsg. CH_2Cl_2, ext. Standard 85 % H_3PO_4/D_2O) von 5a-c und 6a-c

	^{1}H-NMR		^{13}C-NMR		^{31}P-NMR
	δ(CH_3)	δ(CH_2)	δ(CH_3)/δ(CH_2)	δ(C=S)	δ
5a				175,5 d $^1J_{PC}$ = 58	30-45[a]
5b	3,44 d $^4J_{PH}$ = 2,9		38,6 d $^3J_{PC}$ = 18	176,2 d $^1J_{PC}$ = 59	29-43[a]
5c	1,35 t $^3J_{HH}$ = 7,3	3,71 d, q $^4J_{PH}$ = 2,7	15,1s/46,7 d $^3J_{PC}$ = 21	176,2 d $^1J_{PC}$ = 60	
6a					8,6
6b	3,40 d $^3J_{PH}$ = 2,9				9,0
6c	1,27 t $^3J_{HH}$ = 7,3	3,66 d, q $^4J_{PH}$ = 2,7			

a) stark verbreiterte Signale

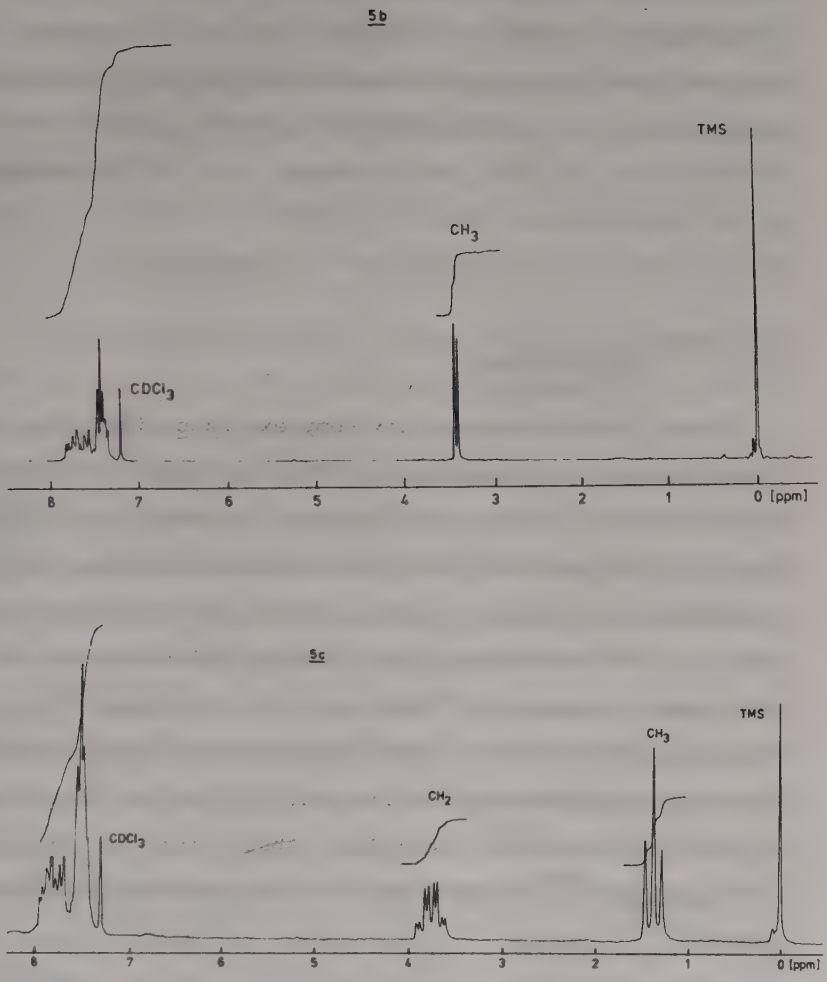
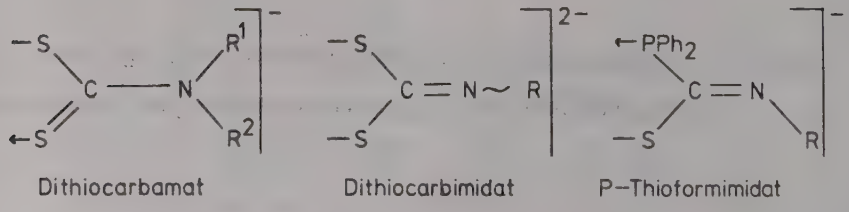


Abb. 8. ^{1}H-NMR-Spektren von $(CO)_4\overline{MnSC(NMe)PPh_2}$ (5b) und $(CO)_4\overline{MnSC(NEt)PPh_2}$ (5c) (Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard)

bewiesen[51,90]. Wie die Modellbetrachtung zeigt, ist die E-Form sterisch ungünstig. Bei Messungen bis 110°C wurde keine Isomerisierung beobachtet. Ambrosius et al.[48] vermuten, daß bei ähnlichen Cyclopentadienylmolybdän-Komplexen E/Z-Isomere vorliegen. In den N-Methylkomplexen 5b und 6b erhält man ein Dublett (J ≅ 3 Hz) für die CH_3-Gruppe; die Ethylverbindungen 5c und 6c zeigen ein "Oktett" (Dublett von Quartetts) für die CH_2-Protonen und ein CH_3-Triplett (s. Abb. 8).

3.2.3. ^{13}C-NMR-Spektren

In den ^{13}C-NMR-Spektren der Komplexe 5a-c findet man eine starke Hochfeldverschiebung des C=S-Signals gegenüber den freien Liganden. Auffallend ist dabei die drastische Erhöhung der $^1J_{PC}$-Kopplungskonstante. Beide Befunde sprechen für eine Erhöhung des C=N-Bindungsgrads in Übereinstimmung mit der Zunahme der ν(C=N)-Frequenz (vgl. N-Phenylthioharnstoff: δ = 182,2 ppm; tautomere Thioimid-Form: δ = 157,2 ppm)[91]. Aus Messungen einer Serie von Dithiocarbamat-Komplexen werden chemische Verschiebungen kleiner als 190 ppm der Carbonimidat-Struktur zugeordnet[92]. Neue Daten über verbrückte Dithiocarbimidat-Liganden[87] stimmen sehr gut mit unseren Ergebnissen überein.



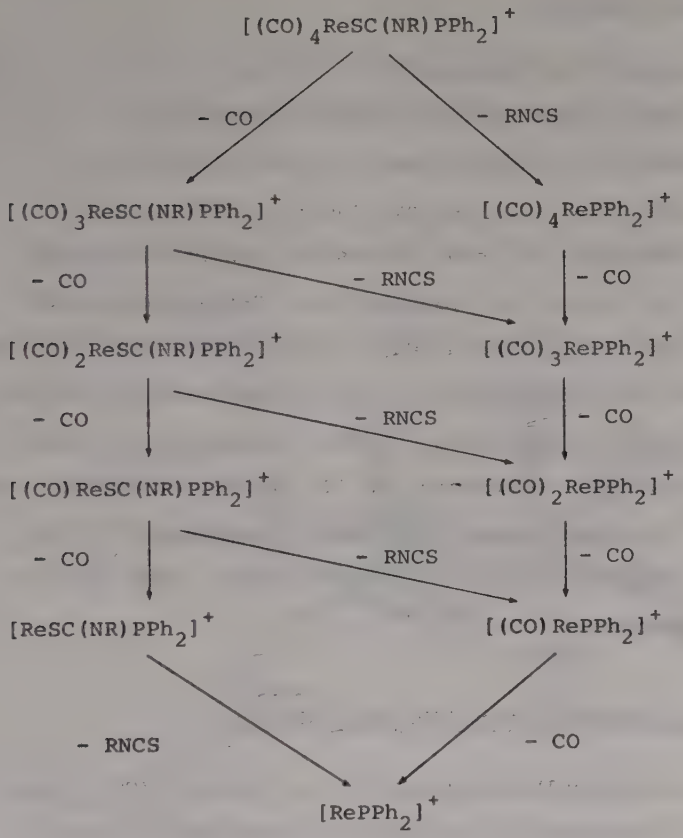
In 5a-c (vgl. Tab. 5) sind die $^{3}J_{PC}$-Kopplungen gut zu beobachten und liegen für die aliphatischen und aromatischen N-C_1-Atome um 20 Hz. Auch hier konnte durch Feld- und Solvensexperimente E/Z-Isomerie ausgeschlossen werden. Die δ-Werte für die N-Methyl- und N-Methylengruppe sind mit Literaturdaten vergleichbar[93].

3.2.4. ^{31}P-NMR-Spektren

Die breitbandentkoppelten ^{31}P-NMR-Spektren der Mangankomplexe 5a-c (vgl. Tab. 5) zeigen bei Raumtemperatur nur ein sehr diffuses Signal. Diese Verbreiterung wird durch den Kernspin (I = 5/2) und das Quadrupolmoment (Q = 0,55 x 10^{-28} cm^2)[94] von ^{55}Mn verursacht und ist charakteristisch für die direkte Mangan-Phosphor-Koordination[95]. Während bei Carbonylmangan-Komplexen mit einzähnigen Alkyl- oder Arylphosphinen im allgemeinen beträchtliche Änderungen von δ(^{31}P) des koordinierten Liganden gefunden werden[96], beobachtet man in den Chelatkomplexen 5a-c nur eine geringe Verschiebung nach tieferem Feld. Bei den Rheniumkomplexen 6a,b erfolgt dagegen eine Hochfeldverschiebung. Ähnliche Ergebnisse wurden bei Carbonylkomplexen mit Bis(diphenylphosphino)methan (dppm), das ebenfalls Vierring-Chelate bildet, gefunden[97-101]. Die Richtung der Frequenzverschiebung wird vorwiegend von den elektronischen Wechselwirkungen zwischen Metall und Phosphor bestimmt. Ausgeprägte Unterschiede der ersten und dritten d-Reihe beobachtet man auch bei den ^{119}Sn-Signalen von Organozinn-Übergangsmetall-Komplexen[102].

Tab. 6. Wichtigste Fragmente (^{55}Mn, ^{187}Re) der Massenspektren von 5a,b und 6a,b (M = Molekülpeak). In Klammern: relative Intensität bezogen auf PhNCS (5a), PPh_2 (5b) und RePPhS (6a,b)

5a	5b	6a	6b	Fragment
487 (8)	425 (10)	619 (54)	557 (62)	$[M]^+$
459 (3)	387 (6)	-	529 (4)	$[M - CO]^+$
-	369 (6)	563 (19)	501 (33)	$[M - 2\ CO]^+$
-	341 (2)	535 (19)	473 (26)	$[M - 3\ CO]^+$
375 (11)	313 (17)	507 (23)	445 (27)	$[M - 4\ CO]^+$
		484 (34)	484 (34)	$Re(CO)_4PPh_2^+$
		326 (100)	326 (100)	$RePPhS^+$
272 (17)	272 (15)			$MnPPh_2S^+$
240 (3)	240 (5)			$MnPPh_2^+$
186 (17)	186 (31)	186 (29)	186 (14)	PPh_2H^+
185 (24)	185 (100)	185 (91)	185 (11)	PPh_2^+
183 (32)	183 (100)	183 (64)	183 (14)	$P(C_6H_4)_2^+$
135 (100)		135 (49)		$PhNCS^+$
108 (41)	108 (33)	108 (41)	108 (23)	PPh^+
103 (46)		103 (54)		$PhNC^+$
77 (100)	77 (5)	77 (66)	77 (8)	Ph^+
	73 (4)		73 (8)	$MeNCS^+$



Schema 7. Fragmentierung der Rheniumkomplexe 6a-c

$(CO)_4\overline{ReSC(NR)PPh_2}$ (R = Ph, Me, Et).

3.2.5. Massenspektren

Ein Vergleich der Massenspektren von 5a-c und 6a-c (s. Tab. 6) zeigt einen einheitlichen Fragmentierungsverlauf, der mit der stufenweisen CO-Eliminierung aus dem Molekülion beginnt. Daneben findet man charakteristische Metall-Phosphor- und Phosphin-Fragmente. Die hohe Intensität des Isothiocyanat-Peaks (5a, 6a) zeigt, daß parallel zur CO-Abspaltung eine weitere Fragmentierungsreihe durch RNCS-Eliminierung gebildet wird. Diese läßt sich besonders gut in den Spektren der Rheniumkomplexe 6a-c verfolgen, die drei Sequenzen von Metallcarbonylfragmenten im Abstand von 135 (PNCS), 87 (EtNCS) und 73 (MeNCS) Masseneinheiten aufweisen (vgl. Schema 7). Die Metall-Phosphor-Bindungen werden erst gelöst, wenn alle CO-Gruppen abgespalten sind[103,104].

3.3. Kristallstruktur von $(CO)_4\overline{MnSC(NPh)PPh_2}$

Der Tetracarbonylkomplex besteht aus einem $Mn(CO)_4$-Rest, an den der anionische Ligand über Phosphor und Schwefel gebunden ist (vgl. Abb. 9). Das Imid-Kohlenstoffatom liegt sp^2-hybridisiert vor und zeigt keine signifikante Abweichung von der planaren Geometrie. Der C-P- (183,3 pm) und der C-S-Abstand (175,4 pm) entsprechen Einfachbindungen, der C-N-Abstand eher einer Doppelbindung (127,2 pm) (s. Tab. 7). Ähnliche Bindungslängen wurden auch in den Komplexen $Ni[SC(NPh)PCy_2]_2$[42] [d(C-P) = 183,0 pm, d(C-S) = 175,5 pm, d(C-N) = 125,9 pm] und $\{Mo[SC(NMe)PPh_2]_2(CO)_2\}_2 \cdot 4\ CH_2Cl_2$[31] [d(C-P) = 182,0 pm, d(C-S) = 176,0 pm, d(C-N) = 128,0 pm] gefunden. Der Chelatring

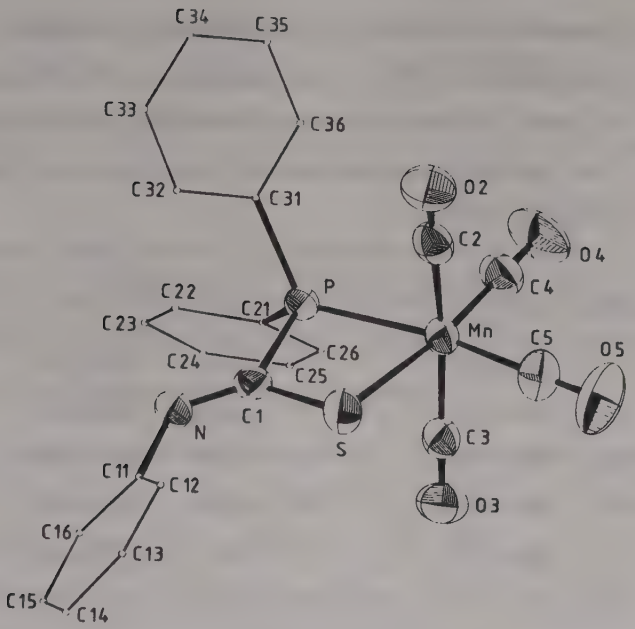


Abb. 9. ORTEP-Bild des Tetracarbonylkomplexes $(CO)_4Mn\overline{SC(NPh)PPh_2}$ (5a). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

ist nicht wie häufig angenommen planar, sondern weist einen Diederwinkel von 12,9° (bezogen auf die P-S-Verbindungslinie) auf (vgl. Tab. 8). Das Metallcarbonylgerüst zeigt eine beträchtliche Abweichung von der rechtwinkligen Geometrie.

Tab. 7. Abstände und Winkel im Tetracarbonyl-Komplex $(CO)_4\overline{MnSC(NPh)}PPh_2$; zur Bezeichnung der Atome s. Abb. 9; die in Klammern angegebenen Zahlen sind die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

a) Abstände [pm]			
Mn - P	231,0(1)	P - C(1)	183,3(4)
Mn - S	238,3(1)	P - C(21)	180,8(4)
Mn - C(2)	185,4(5)	P - C(31)	181,7(4)
Mn - C(3)	184,7(5)	N - C(1)	127,2(5)
Mn - C(4)	180,7(5)	S - C(1)	175,4(4)
Mn - C(5)	181,1(5)	N - C(11)	143,7(5)

b) Winkel [Grad]			
P - Mn - S	73,0(1)	S - Mn - C(4)	170,6(2)
P - Mn - C(2)	88,10(1)	S - Mn - C(5)	93,9(2)
P - Mn - C(3)	90,5(1)	C(2) - Mn - C(3)	171,4(2)
P - Mn - C(4)	97,66(2)	C(2) - Mn - C(4)	94,1(2)
P - Mn - C(5)	166,9(2)	C(2) - Mn - C(5)	90,1(2)
S - Mn - C(2)	86,6(1)	C(3) - Mn - C(4)	94,5(2)
S - Mn - C(3)	84,9(1)	C(3) - Mn - C(5)	89,2(2)

Fortsetzung Tab. 7.

C(4) - Mn - C(5)	95,4(2)	C(21) - P - C(31)	104,6(2)
Mn - P - C(1)	91,8(1)	Mn - S - C(1)	91,5(1)
Mn - P - C(21)	124,1(1)	P - C(1) - S	102,2(2)
Mn - P - C(31)	118,0(1)	P - C(1) - N	123,7(3)
C(1) - P - C(21)	109,9(2)	S - C(1) - N	134,0(3)
C(1) - P - C(31)	106,3(2)		

Tab. 8. Berechnete Ebenen im Tetracarbonylkomplex $(CO)_4\overline{MnSC(NPh)PPh_2}$. Die Ebenengleichung in der HESSE'schen Normalform pX + qY + rZ = s bezieht sich auf ein orthogonalisiertes Koordinatensystem.

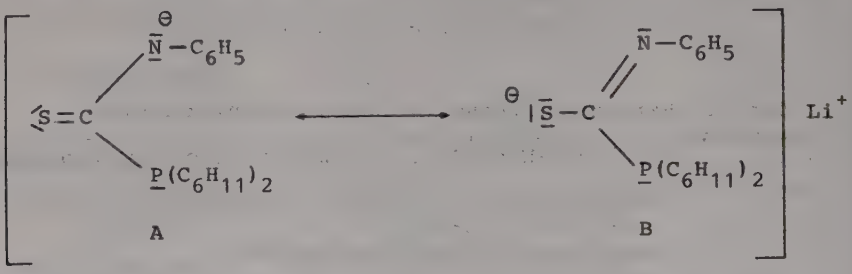
Ebene 1	Ebene 2
Mn - P - S	P - S - C(1)
p - 0,5966	p - 0,5998
q - 0,4048	q - 0,5794
r - 0,6930	r - 0,5518
s - 6,1697	s - 7,1809

Winkel zwischen den Ebenen 1 und 2: 12,9°

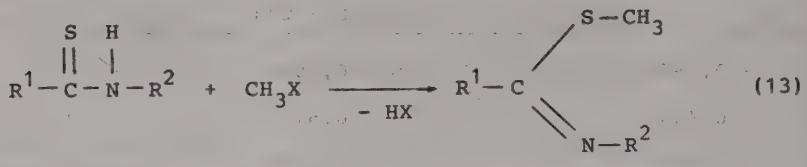
3.4. Verhalten der Tetracarbonylkomplexe $(CO)_4\overline{MnSC(NR)PPh_2}$ (R = Ph, Me) gegenüber Alkylierung

3.4.1. Darstellung von fac-Tricarbonyliodomangan-Komplexen

Issleib und Harzfeld[28] haben gefunden, daß bei der Umsetzung von Lithium-dicyclohexyl(N-phenylthiocarbamoyl)phosphin mit Ethyliodid der Schwefel alkyliert wird. Das bedeutet, daß die Alkylierung aus der mesomeren Form B erfolgt.



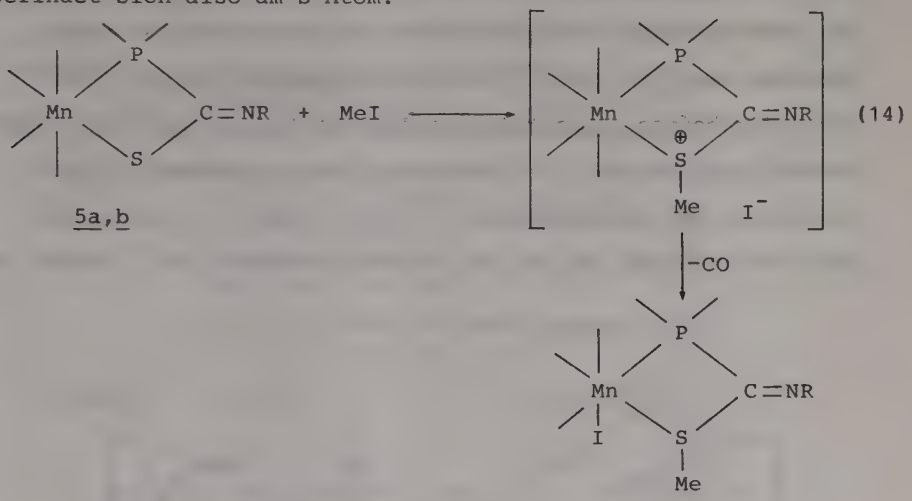
Auch die Alkylierung von Thioamiden mit Alkylhalogeniden oder -sulfaten führt in der Regel zu S-Alkylthioimidsäureestern[105,106].



(13)

Sind im Thioamid stark elektronenziehende Substituenten vorhanden, wie bei Monothiophthalimid, entstehen N-alkylierte Produkte[107]. Alkylierungsversuche am System $Fe(\eta^2\text{-}CS_2)(CO)_2L_2$ (L = Phosphin oder Phosphit) mit MeI oder $PhCH_2Br$ führen zur Bildung kationischer Komplexe der Zusammensetzung $[Fe(\eta^2\text{-}CS_2R)(CO)_2L_2]^+X^-$ (X = I, Br)[108].

Setzt man die Tetracarbonylkomplexe 5a,b in Aceton mit überschüssigem Methyliodid um, entstehen die neutralen fac-Tricarbonyliodomangan-Komplexe 7a,b; die nukleophilste Stelle befindet sich also am S-Atom.



5a,b (14)

7a: R = Ph

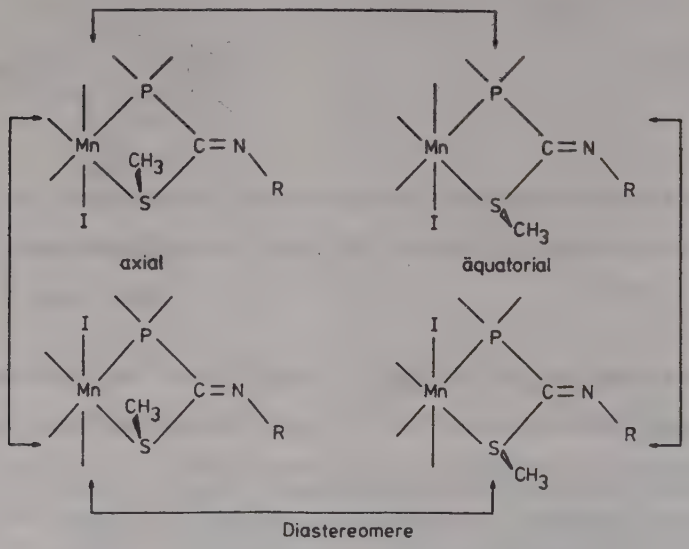
7b: R = Me

Das intermediäre Sulfoniumsalz konnte nicht nachgewiesen werden. Man erhält direkt die S-Alkylthioimid-Komplexe, die durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2/Petrolether in analysenreiner Form anfallen. Die monomere Struktur wird durch den Molekülpeak im Massenspektrum (Felddesorption) bestätigt.

3.4.2. Strukturmöglichkeiten der S-alkylierten Komplexe

S-Alkylthioimide können in E- oder Z-Konfiguration vorliegen, wobei für die Alkylgruppe die endo- oder exo-Form möglich

ist. Bei der Koordination des Liganden an das Metall scheidet die exo-Form aus, so daß der Ligand nur seitlich aus der Ringebene herausgedrängt sein kann. Da der Chelatring nicht planar ist - wie die Kristallstrukturen von 5a und 8b zeigen -, nimmt die S-Methylgruppe sehr wahrscheinlich bevorzugt die axiale Position ein, bei der die sterische Hinderung geringer ist. Wegen der beiden asymmetrischen Zentren (Mn, S) sollten Diastereomere möglich sein. Die Konfiguration am Schwefel ist aber (zumindest bei Raumtemperatur) zu wenig stabil für eine präparative Trennung, so daß ein Racemat entsteht (vgl. Abschn. 4).



3.4.3. IR-, ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektren

Die Intensität der drei CO-Banden weist eindeutig auf fac-Anordnung[109] hin (s. Abb. 10). Die C=N-Valenzschwingung erscheint fast im gleichen Bereich wie bei den vierstufigen

Tab. 9. IR-Gruppenfrequenzen (fest, KBr; in Klammern: Lsg. in CCl_4) und chemische Verschiebungen δ [ppm] in den ^{1}H-NMR-Spektren (Lsg. $CDCl_3$, int. Standard TMS) von 7a,b

$(CO)_3\overline{Mn(I)S(Me)C(NPh)}PPh_2$ (7a)		Zuordnung
IR [cm^{-1}]	2019 sst (2028 sst)	ν(C-O)
	1941 sst (1958 st)	
	1900 sst (1925 m)	
	1528 m	ν(C=N)
^{1}H-NMR	1,94 s	δ(S-CH_3)
$(CO)_3\overline{Mn(I)S(Me)C(NMe)}PPh_2$ (7b)		
IR [cm^{-1}]	2010 sst (2029 sst)	ν(C-O)
	1932 sst (1963 st)	
	1885 sst (1927 m)	
	1535 m	ν(C=N)
^{1}H-NMR	2,10 s	δ(S-CH_3)
	3,50 d $^4J_{PH}$ = 3,0 Hz	δ(N-CH_3)

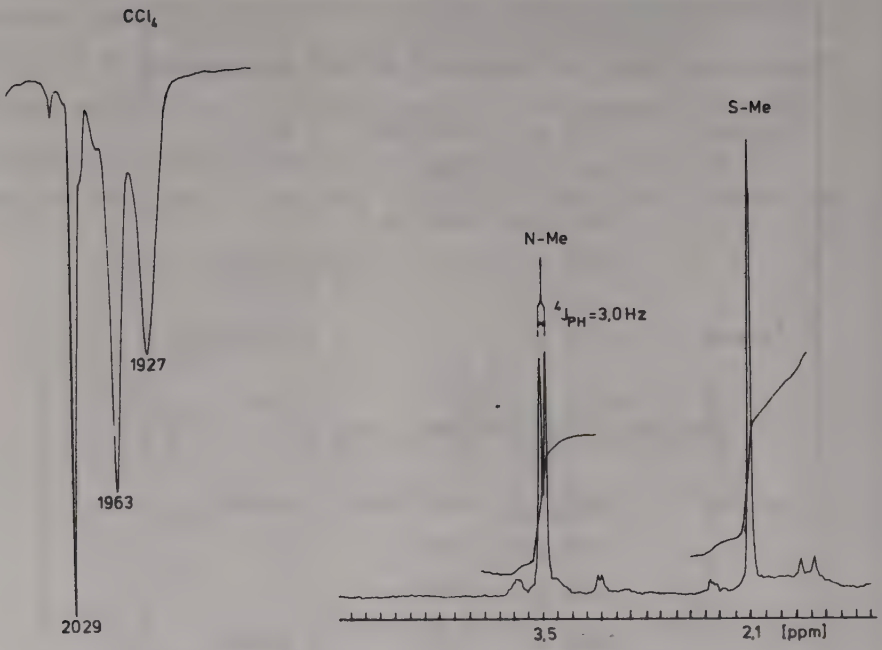


Abb. 10. IR- (C-O-Valenzabsorptionsbereich in cm^{-1}, Lsg. CCl_4) und ^1H-NMR-Spektrum von $(CO)_3\overline{Mn(I)S(Me)C(NMe)}PPh_2$ (7b) (Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard)

Komplexen 5a,b. Lage und $^4J_{PH}$-Kopplungskonstante der Methylgruppe von 7b stimmen sehr gut mit 5b überein, so daß ebenfalls die Z-Konfiguration angenommen werden kann. Eine Kopplung der S-CH_3-Gruppe mit Phosphor wird nicht beobachtet. In Tab. 9 sind die spektroskopischen Daten zusammengefaßt.

4. Tricarbonylmangan- und -rhenium-Komplexe mit Phosphinothioformamid-Liganden

4.1. Darstellung und Eigenschaften

Setzt man Pentacarbonylmanganbromid bzw. -rheniumchlorid in siedendem Tetrahydrofuran mit den silylierten Thioamiden um, erhält man neben den Tetracarbonylverbindungen 5a-c und 6a-c noch rote bzw. orangefarbene Thioformamid-Komplexe 8a-d, 9a-d und 10a-c mit protonierten Liganden, sofern das Lösungsmittel nicht absolut wasserfrei ist (s. Schema 1). Wegen ihrer geringeren Löslichkeit lassen sie sich leicht durch Umkristallisieren aus Methylenchlorid abtrennen.

Das Verhältnis zwischen Tricarbonyl- und Tetracarbonylstufe ist entscheidend vom Wassergehalt des Lösungsmittels abhängig. Ist Wasser mindestens in stöchiometrischer Menge vorhanden, verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung des Tricarbonylkomplexes. Die Umsetzung mit dem freien Thioamid 2a führt zum gleichen Ergebnis. Der Chlorokomplex 8a läßt sich nicht in reiner Form isolieren und wurde nur spektroskopisch identifiziert.

Die Umsetzungen des N-Methylthioamids 2b und N-Ethylthioamids 2c mit Metallcarbonylhalogeniden verlaufen ähnlich, jedoch liegt das Gleichgewicht hier völlig auf seiten der Tri-

carbonylstufe. Die Komplexe 9a-d und 10a-c werden zweckmäßig aus den freien Thioamiden 2b,c dargestellt. Die Ethyl-Komplexe 10a,b lassen sich nach dem Umkristallisieren aus Methylenchlorid nur als CH_2Cl_2-Solvate ausfällen.

Gemäß Gl. (15) substituieren die Thiocarbamoylphosphine zwei CO-Gruppen, während das Halogen am Metall gebunden bleibt.

$$XM(CO)_5 + H-\underset{\underset{R}{|}}{N}-\underset{\underset{S}{||}}{C}-PPh_2 \xrightarrow[-\,2\,CO]{} fac\text{-}(CO)_3MX[Ph_2PC(S)NHR] \qquad (15)$$

2 8, 9, 10

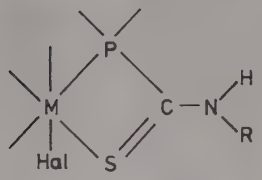
	R	M	X		R	M	X
[8a:	Ph	Mn	Cl]	9c:	Me	Re	Cl
8b:	Ph	Mn	Br	9d:	Me	Re	Br
8c:	Ph	Re	Cl	10a:	Et	Mn	Cl
8d:	Ph	Re	Br	10b:	Et	Mn	Br
9a:	Me	Mn	Cl	10c:	Et	Re	Cl
9b:	Me	Mn	Br				

Eine Tricarbonylverbindung läßt sich auch bei der Umsetzung von Diphenylthiophosphorylamid $Ph_2P(S)NH_2$ mit $BrMn(CO)_5$ isolieren[110,111]. Alle Tricarbonylkomplexe außer 8b sind orangegelbe Verbindungen, die im Gegensatz zu den Tetracarbonylkomplexen nur in sehr polaren Solventien wie Aceton, Methylenchlorid, Tetrahydrofuran gut löslich sind. Der Phenylkomplex 8b ist rot gefärbt. Die Lösungen der Komplexe 8a-d, 9a-d und 10a-c sind im Gegensatz zu den Feststoffen an der Luft leicht zersetzlich.

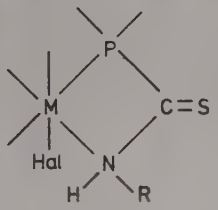
4.2. Molekülspektren und Bindungsfragen

4.2.1. IR-Spektren

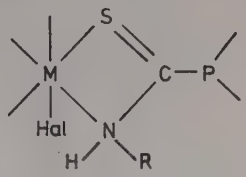
Für die Thiocarbamoylphosphin-Liganden ergeben sich in den Tricarbonylkomplexen 8a-d, 9a-d und 10a-c drei Koordinationsmöglichkeiten: P,S- (XVI) P,N- (XVII) und S,N-Verknüpfung (XVIII).



P,S
XVI



P,N
XVII



S,N
XVIII

Durch Vergleich der IR-Spektren von 8a-d, 9a-d und 10a-c im Carbonylbereich (vgl. Tab. 10 und Abb. 11) mit den fac/mer-Isomeren von $BrMn(CO)_3[P(OPh)_3]_2$ [109] ergibt sich eine faciale Anordnung der Carbonylgruppen. Bei meridionaler Anordnung sollte die höchstfrequente C-O-Valenzschwingung deutlich geringere Intensität aufweisen[39]. Durch den unsymmetrischen Chelatliganden wird die Gesamtsymmetrie des Komplexes auf C_1 reduziert, so daß alle drei C-O-Valenzschwingungen IR-aktiv sind[40]. Im Gegensatz zur meridionalen Anordnung (annähernde C_s-Symmetrie) sind die facialen Komplexe chiral, fallen aber normalerweise als Racemat an. Die langwellig verschobenen ν(N-H)-Absorptionen in den IR-Spektren von 8a-d, 9a-c und 10a-c (außer 9d) lassen zunächst koordinierten Stickstoff vermuten[43,44]. Eine P,N-Koordination mit exocyclischem Schwefel

kann auf schwingungsspektroskopischer Basis nicht ganz ausgeschlossen werden. Sie wäre allerdings ungewöhnlich, da Thioamide und Thioharnstoff-Derivate als einzähnige Liganden immer über den Schwefel koordiniert sind[76,112,113]. Dagegen spricht auch die kurzwellig verschobene ν_1(NCS) (Thioamid B), die fast im Bereich einer C=N-Doppelbindung liegt.

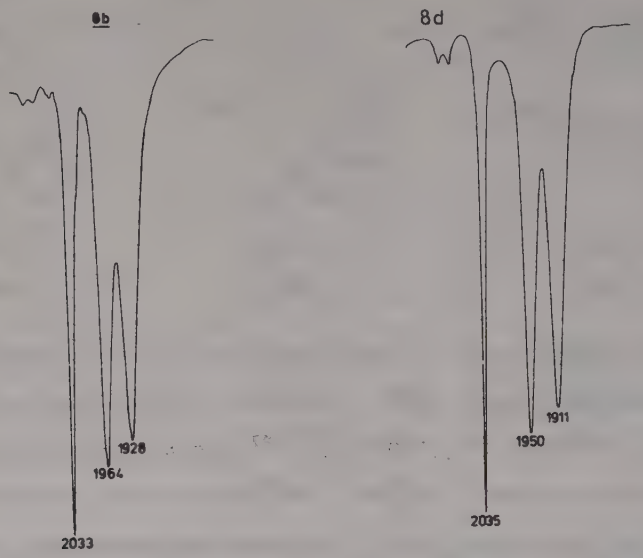


Abb. 11. C-O-Valenzabsorptionen [cm^{-1}] in den IR-Spektren von $(CO)_3MnBr[Ph_2PC(S)NHPh]$ (8b) und $(CO)_3ReBr[Ph_2PC(S)NHPh]$ (8d) (Lsg. CH_2Cl_2)

Vergleicht man die Gerüstschwingungen ν_1 und ν_2(NCS) der Komplexe 8a-d, 9a-d und 10a-c mit den entsprechenden Banden der freien Liganden, stellt man fest, daß sie nur wenig verändert sind. Dies stimmt mit der chelatartigen P,S-Koordination überein und zeigt an, daß die Bindungsverhältnisse im freien

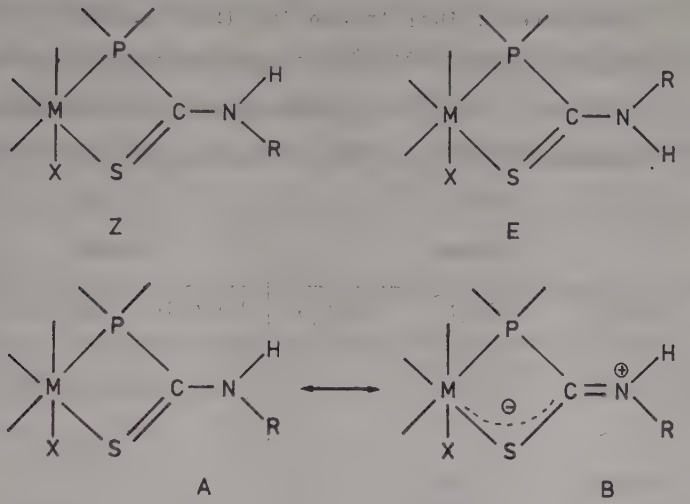
Tab. 10. IR-Gruppenfrequenzen (fest, KBr; in Klammern: Lsg. CH_2Cl_2) der Komplexe 8a-d, 9a-d und 10a-c [cm^{-1}]

Verbindung	ν(C-O)	ν(N-H)	ν_1(NCS)	ν_2(NCS)
$(CO)_3MnCl[Ph_2PC(S)NHPh]$ (8a)	2020 sst (2020 sst) 1945 sst (1965 st) 1910 sst (1925 st)			
$(CO)_3MnBr[Ph_2PC(S)NHPh]$ (8b)	2030 sst (2033 sst) 1950 sst (1964 st) 1925 sst (1928 st)	3280 s	1532 st	1411 m
$(CO)_3ReCl[Ph_2PC(S)NHPh]$ (8c)	2028 sst (2034 sst) 1970 sst (1949 st) 1938 sst (1910 st)	3260 s	1535 st	1415 m
$(CO)_3ReBr[Ph_2PC(S)NHPh]$ (8d)	2035 sst (2035 sst) 1948 sst (1952 st) 1915 sst (1912 st)	3290 s	1532 st	1412 m
$(CO)_3MnCl[Ph_2PC(S)NHMe]$ (9a)	2025 sst (2034 sst) 1942 sst (1960 st) 1925 sst (1926 st)	3195 s	1562 st	1372 s

Fortsetzung Tab. 10.

Verbindung	ν(C-O)	ν(N-H)	ν_1(NCS)	ν_2(NCS)
$(CO)_3MnBr[Ph_2PC(S)NHMe]$ (9b)	2025 sst (2033 sst) 1950 sst (1962 st) 1912 sst (1927 st)	3160 s	1558 st	1374 m
$(CO)_3ReCl[Ph_2PC(S)NHMe]$ (9c)	2020 sst (2033 sst) 1935 sst (1948 st) 1912 sst (1909 st)	3160 s	1562 st	1377 m
$(CO)_3ReBr[Ph_2PC(S)NHMe]$ (9d)	2050 sst (2035 sst) 1965 sst (1950 st) 1910 sst (1911 st)	3325 s	1562 st	1375 m
$(CO)_3MnCl[Ph_2PC(S)NHEt]$ (10a)	2030 sst (2034 sst) 1965 sst (1960 st) 1920 sst (1924 st)	3210 s	1552 st	1335 m
$(CO)_3MnBr[Ph_2PC(S)NHEt]$ (10b)	2025 sst (2032 sst) 1940 st (1960 st) 1920 sst (1925 st)	3150 s	1545 m	1335 s
$(CO)_3ReCl[Ph_2PC(S)NHEt]$ (10c)	2020 sst (2033 sst) 1930 sst (1948 sst) 1900 sst (1908 st)	3170 s	1550 m	1335 s

und koordinierten Liganden nur wenig verschieden sind.



M=Mn, Re; X=Cl, Br

Diese Befunde lassen sich gut mit einem hohen Anteil der polaren Grenzform B("Immonium-Form") in Einklang bringen. Die gleichen Argumente wie bei den Tetracarbonylkomplexen 5a-c und 6a-c favorisieren auch hier die Z-Konfiguration. Diese wurde durch die Röntgenstrukturbestimmung von 8b bestätigt (s. Abschn. 4.3.).

4.2.2. ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren

Die ^{1}H-NMR-Spektren der N-Alkylgruppen sind solvensabhängig und zeigen anomale Eigenschaften (vgl. Tab. 11 und Abb. 12). Wegen der hohen Linienbreite der Methylsignale sind nur die besser aufgelösten Spektren der Rheniumkomplexe 9c,d (Lsg. Aceton-d_6, DMSO-d_6) zur Interpretation geeignet. Bei den Mangan-

Tab. 11. Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] in den ^{1}H- (Lsg. Aceton-d_6, int. Standard TMS), ^{13}C-{^{1}H}- (Lsg. DMSO-d_6, int. Standard TMS) und ^{31}P-{^{1}H}-NMR-Spektren (Lsg. THF, ext. Standard 85 % H_3PO_4 /D_2O) von 8b, 9a-d und 10a-c

	^{1}H-NMR			^{13}C-NMR		^{31}P-NMR
	δ(NH)[a]	δ(CH_3)[b]	δ(CH_2)	δ(CH_3N)	δ(C=S)	δ
8b	12,0				207,5 d[d]	36-38
					$^1J_{PC}$ = 35	
9a	10,2	3,34				34-37
9b	10,3	3,34		32,4 b	204,6 b[e]	
9c		3,38 m[c]				-5,6
9d	10,9	3,37 m[c]		33,0 b	209,0 b	-9,2
10a		1,35	3,77 m			
10b		1,35	3,80 m			
10c		1,40 t	3,91 m			
		$^3J_{HH}$ = 7,3				

[a] NH-Signale breit, nicht aufgelöst; [b] Signale breit, nicht aufgelöst; [c] 3,41, 3,38, 3,35 ppm [9c] ($^3J_{NH}$ = 4,5 Hz); 3,41, 3,37, 3,34 ppm [9d] ($^3J_{NH}$ = 5,1 Hz) (vgl. Abb. 12); [d] Lsg. THF-d_8/-36°C; [e] δ(C=S) = 208,6 d ($^1J_{PC}$ = 30 Hz) ppm, in Aceton-d_6/-40°C.

komplexen 9a,b wird die erwartete Spinkopplung mit dem NH-Proton unterdrückt, so daß nur ein breites Singulett resultiert. In vergleichbaren Dithiocarbamat-Komplexen findet man dagegen ein Dublett bei 2,8 - 3,1 ppm (J = 5 Hz)[54,89]. Die Struktur der Singuletts in 9a,b deutet aber daraufhin, daß bei Mangan und Rhenium prinzipiell gleiche Verhältnisse vorliegen.

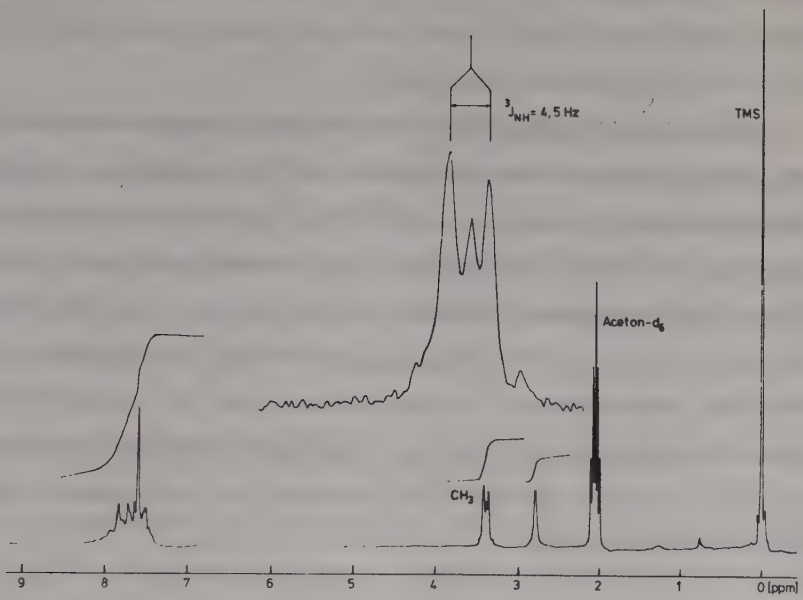
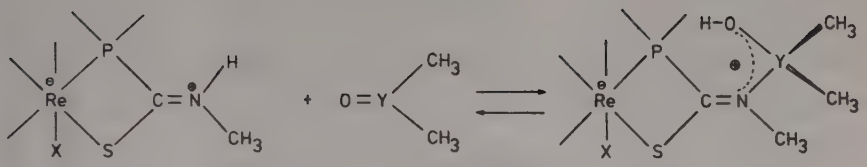


Abb. 12. ^{1}H-NMR-Spektrum von $(CO)_3ReCl[Ph_2PC(S)NHMe]$ (9c) (Lsg. Aceton-d_6, int. TMS-Standard)

Das N-Methyl-Pseudotriplett der Rheniumkomplexe 9c,d ist wahrscheinlich durch eine Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel bedingt. Die beiden äußeren Linien entsprechen dem normalen CH_3-N-Dublett ($^3J \cong 5$ Hz)[114], wobei die CH_3-P-Kopplung durch die höhere Halbwertsbreite unterdrückt wird. Es liegt nahe, das mittlere Signal wie beim freien Liganden 2b auf Deuterium-Austausch zurückzuführen. Die IR-spektroskopische Kontrolle ergab aber überraschend selbst nach mehreren Tagen keinen Hinweis auf eine Deuterierung des Komplexes.

Temperaturabhängige Messungen zeigen, daß das Methyldublett bei wenig erhöhter Temperatur (40 - 50°C) reversibel koalesziert. Temperaturerniedrigung bis -60°C führt zu keiner wesentlichen Änderung des Dreilinien-Signals. Wir nehmen deshalb an, daß das anomale NMR-Spektrum vielleicht am besten mit einer Säure-Base-Wechselwirkung zwischen Komplex und Solvenz (Prototopie im nichtwäßrigen Lösungsmittel) zu beschreiben ist. Das temperaturabhängige Gleichgewicht ist für das dynamische Verhalten des Methylsignals und des zusätzlich bei höherem Feld beobachteten OH-Signals verantwortlich.



X = Cl, Br ; Y = C, S

In den ^{13}C-NMR-Spektren von 8b, 9b und 9d findet man fast die gleichen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten wie für die freien Liganden, so daß annähernd gleiche Bindungsverhältnisse angenommen werden können. Wie in den ^{1}H-NMR-Spektren verhindert die hohe Linienbreite eine Aussage über die Phosphor-Kopplung der N-Alkylgruppe.

4.3. Kristallstruktur von fac-$(CO)_3$MnBr[Ph_2PC(S)NHPh]

Das Manganatom ist wie erwartet sechsfach koordiniert, wobei die drei Carbonylgruppen facial angeordnet sind (vgl. Abb. 13). Der Komplex ist chiral, und die Elementarzelle enthält vier Paare von Enantiomeren, die stereospezifisch in der Z-Form angeordnet sind. Die Chelatwinkel und Metall-Ligand-Abstände (vgl. Tab. 12) weichen nur wenig vom Tetracarbonylkomplex 5a ab. Die unterschiedlichen N-C(Ph)- und N-C(S)-Abstände mit 143,2 bzw. 131,5 pm weisen auf einen erheblichen Doppelbindungsanteil der Thioamid-Gruppierung hin. Daraus folgt, daß bei der P,S-Koordination des ambidenten Liganden, PhNHC(S)PPh_2, der

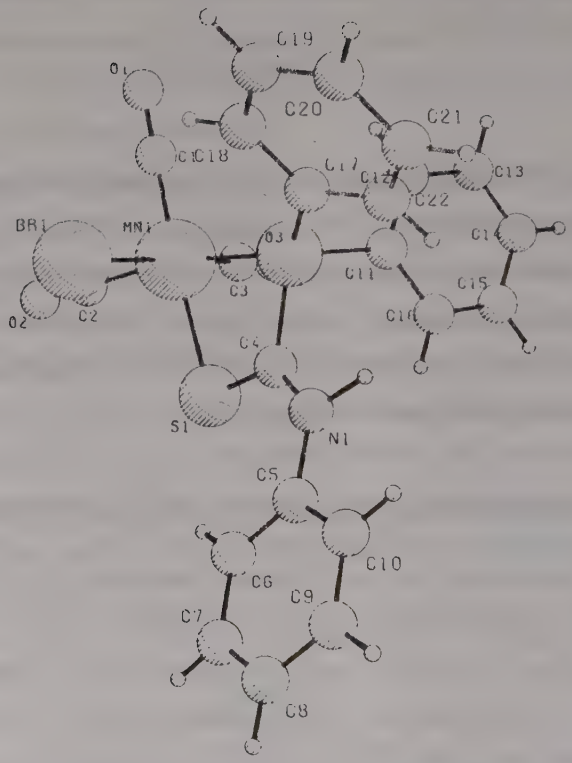


Abb. 13. ORTEP-Bild des Tricarbonylkomplexes

$(CO)_3MnBr[Ph_2PC(S)NHPh]$ (8b)

Tab. 12. Abstände und Winkel im Komplex $(CO)_3MnBr[Ph_2PC(S)NHPh]$; zur Bezeichnung der Atome s. Abb. 13; die in Klammern angegebenen Zahlen sind die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

a) Abstände [pm]

Mn(1) - Br(1)	254,3(1)	P(1) - C(11)	181,6(6)
Mn(1) - S(1)	238,4(2)	P(1) - C(17)	180,7(6)
Mn(1) - P(1)	230,8(2)	S(1) - C(4)	167,1(6)
Mn(1) - C(1)	178,5(7)	C(4) - N(1)	131,5(7)
Mn(1) - C(2)	186,7(9)	N(1) - C(5)	143,2(7)
Mn(1) - C(3)	179,8(8)	N(1) - H(1)	106,0(7)
P(1) - C(4)	183,6(5)		

Fortsetzung Tab. 12.

b) Winkel [Grad]			
S(1) - Mn(1) - Br(1)	86,0(1)	C(3) - Mn(1) - C(2)	92,6(3)
P(1) - Mn(1) - Br(1)	89,2(1)	C(4) - P(1) - Mn(1)	89,1(2)
P(1) - Mn(1) - S(1)	72,5(1)	C(11) - P(1) - Mn(1)	117,5(2)
P(1) - Mn(1) - Br(1)	89,7(2)	C(11) - P(1) - C(4)	105,3(3)
C(1) - Mn(1) - S(1)	171,2(2)	C(17) - P(1) - Mn(1)	128,0(2)
C(1) - Mn(1) - P(1)	99,7(2)	C(17) - P(1) - C(4)	110,0(3)
C(2) - Mn(1) - Br(1)	86,7(2)	C(17) - P(1) - C(11)	103,7(3)
C(2) - Mn(1) - S(1)	95,4(2)	C(4) - S(1) - Mn(1)	90,6(2)
C(2) - Mn(1) - P(1)	167,5(2)	P(1) - C(4) - S(1)	104,6(3)
C(2) - Mn(1) - C(1)	92,1(3)	N(1) - C(4) - S(1)	130,3(4)
C(3) - Mn(1) - Br(1)	178,5(2)	N(1) - C(4) - P(1)	125,1(4)
C(3) - Mn(1) - S(1)	92,7(2)	C(5) - N(1) - C(4)	131,4(5)
C(3) - Mn(1) - P(1)	91,3(2)	C(5) - N(1) - H(1)	115,0(3)
C(3) - Mn(1) - C(1)	91,7(3)	C(4) - N(1) - H(1)	113,0(3)

Immonium-Grenzstruktur B (s. Abschn. 4.2.2.) hohes Gewicht zukommt. Damit übereinstimmend liegt der C-S-Abstand mit 167,1 pm im Bereich der bei Dithiocarbamat-Komplexen ermittelten Bindungslängen[12]. Im Vergleich zu dem Tetracarbonylkomplex 5a beobachtet man eine Zunahme des N-C(S)-Abstandes und Verkürzung der C-S-Bindung. Die Verfeinerung der Struktur gestattet die Bestimmung der H-Atomlagen, insbesondere der N-H-Bindung (106,0 pm). Der Diederwinkel des Chelatrings ist größer als in 5a und beträgt 19,3°.

5. Umsetzung von Pentacarbonylmetallchloriden mit Thiocarbamoylphosphinsulfiden und -oxiden

5.1. Einkernige Tetracarbonylmangan- und -rhenium-Komplexe mit Thiocarbamoylphosphinsulfid-Liganden

5.1.1. Darstellung und Eigenschaften

Nach der allgemeinen Methode [2] erhält man bei der Umsetzung von Pentacarbonylmangan- und -rheniumchlorid mit den Thiocarbamoylphosphinsulfiden 3a-c unter Zusatz von Triethylamin bei Raumtemperatur (Mn) bzw. bei 60°C (Re) gelbe cis-Tetracarbonylkomplexe 11a-c und 12a-c, die sich säulenchromatographisch reinigen lassen[61].

$$ClM(CO)_5 + \underset{\mathbf{3}}{H{-}N(R){-}C({=}S){-}P({=}S)Ph_2} + Et_3N \xrightarrow{-\,CO} \underset{\mathbf{11}\quad\mathbf{12}}{(CO)_4\overline{MSC(NR)P(S)}Ph_2} + Et_3NH^+Cl^- \qquad (16)$$

M = Mn	M = Re
11a: R = Ph	12a: R = Ph
11b: R = Me	12b: R = Me
11c: R = Et	12c: R = Et

Die ethylsubstituierten Komplexe 11c und 12c fallen nicht in kristalliner Form an. Die Betrachtung der IR-Spektren (Lsg. in CCl_4) zeigt, daß die frisch hergestellten Verbindungen zwar monomer vorliegen, aber mit der Zeit zum Teil dimerisieren.

5.1.2. Diskussion der IR-, ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektren

Aufgrund der IR- und NMR-spektroskopischen Ergebnisse wird für die koordinierten Liganden 3a-c S,S'-Koordination mit fünfgliedrigem Chelatring abgeleitet. Die IR-Spektren der Komplexe 11a-c und 12a-c (vgl. Tab. 13 und Abb. 14) zeigen im Carbonylbereich vier Absorptionen ($2A_1+B_1+B_2$) und entsprechen einer cis-$(CO)_4$-Anordnung (C_{2v}-Lokalsymmetrie). Die Frequenzlage unterscheidet sich nur wenig von den entsprechenden P,S-koordinierten Thiocarbamoylphosphin-Komplexen (vgl. Tab. 7 und 10), d. h. die Donoreigenschaften von Phosphor und Schwefel sind ähnlich einzuschätzen. Auch hier liegt der komplexierte Ligand in der tautomeren Thioformimidat-Form mit hochfrequenter Gerüstschwingung ν_1(NCS) vor. Gegenüber den freien Liganden ist die P=S-Valenzschwingung in den Komplexen 11a,b und 12a,b um 15 - 20 cm^{-1} langwellig verschoben. Eine ähnliche langwellige Verschiebung wurde in dem Komplex Bis(dicyclohexylthiophosphoryl-dithioformiato)zink(II) beobachtet, bei dem durch Röntgenstrukturanalyse eine Fünfring-Chelatstruktur nachgewiesen wurde[19]. Im Fünfring dürfte die sterische Beanspruchung eine geringere Rolle spielen. Bezüglich der begünstigten Konfiguration gelten die gleichen Argumente wie für die entsprechenden P,S-koordinierten Komplexe 5a-c und 6a-c, so daß auch hier die Z-Form vorliegt,

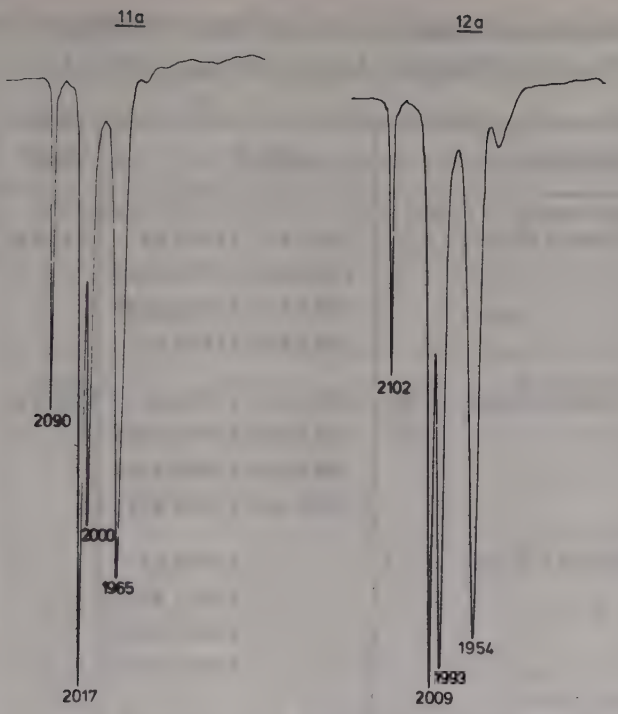
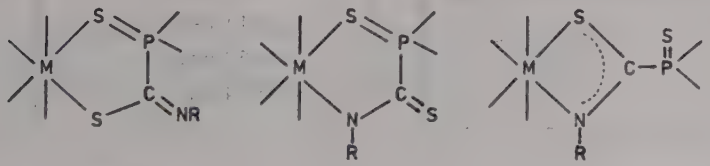


Abb. 14. C-O-Valenzabsorptionen [cm^{-1}] in den IR-Spektren von $(CO)_4MnSC(NPh)P(S)PPh_2$ (11a) und $(CO)_4ReSC(NPh)P(S)Ph_2$ (12a) (Lsg. CCl_4)

wie die Röntgenstrukturbestimmung von 11a beweist. Für die Existenz der Isomeren XX und XXI findet sich kein Hinweis.



XIX XX XXI

M=Mn, Re

Tab. 13. IR-Gruppenfrequenzen (fest, KBr; in Klammern Lsg. CCl_4) der Komplexe 11a-c und 12a-c [cm^{-1}]

Verbindung	ν(C-O)	ν(C=N)	ν(P=S)
$(CO)_4MnSC(NPh)P(S)Ph_2$ (11a)	2085 st (2090 m) 2020 sst (2017 sst) 1981 sst (2000 sst) 1940 sst (1965 st)	1550 m	615 m
$(CO)_4MnSC(NMe)P(S)Ph_2$ (11b)	2081 st (2090 m) 2012 sst (2016 sst) 1989 sst (2000 sst) 1952 sst (1964 st)	1542 m	620 m
$(CO)_4MnSC(NEt)P(S)Ph_2$ (11c)	- (2090 m) (2017 sst) (2000 sst) (1964 st)		
$(CO)_4ReSC(NPh)P(S)Ph_2$ (12a)	2108 m (2102 m) 2020 sst (2009 sst) 1988 sst (1993 sst) 1930 sst (1954 sst)	1555 m	610 m
$(CO)_4ReSC(NMe)P(S)Ph_2$ (12b)	2090 m (2103 m) 2010 sst (2000 sst) 1975 sst (1994 sst) 1940 sst (1956 sst)	1538 m	608 m
$(CO)_4ReSC(NEt)P(S)Ph_2$ (12c)	- (2105 m) (2011 sst) (1993 sst) (1954 sst)		

Tab. 14. Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] in den ^{1}H- (Lsg. $CDCl_3$, int. Standard TMS), ^{13}C-{^{1}H}- (Lsg. DMSO-d_6, int. Standard TMS) und ^{31}P-{^{1}H}-NMR-Spektren (Lsg. CH_2Cl_2, ext. Standard 85 % H_3PO_4 / D_2O) von 11a-c und 12a,b

	^{1}H-NMR		^{13}C-NMR		^{31}P-NMR
	δ(CH_3)	δ(CH_2)	δ(CH_3N)	δ(C=S)	δ
11a				173,5 d $^{1}J_{PC}$ = 117	50,7
11b	3,56 d $^{4}J_{PH}$ = 3,8		43,9 d[a] $^{3}J_{PC}$ = 25	174,7 d $^{1}J_{PC}$ = 116	47,2
11c	1,28 t $^{3}J_{HH}$ = 7,3	3,82 d,q $^{4}J_{PH}$ = 3,5			45,7
12a				175,0[b] $^{1}J_{PC}$ = 86	
12b	3,52 d $^{4}J_{PH}$ = 4,4				43,6

a) Toluol-d_8; b) DMSO-d_6 / CD_3OD

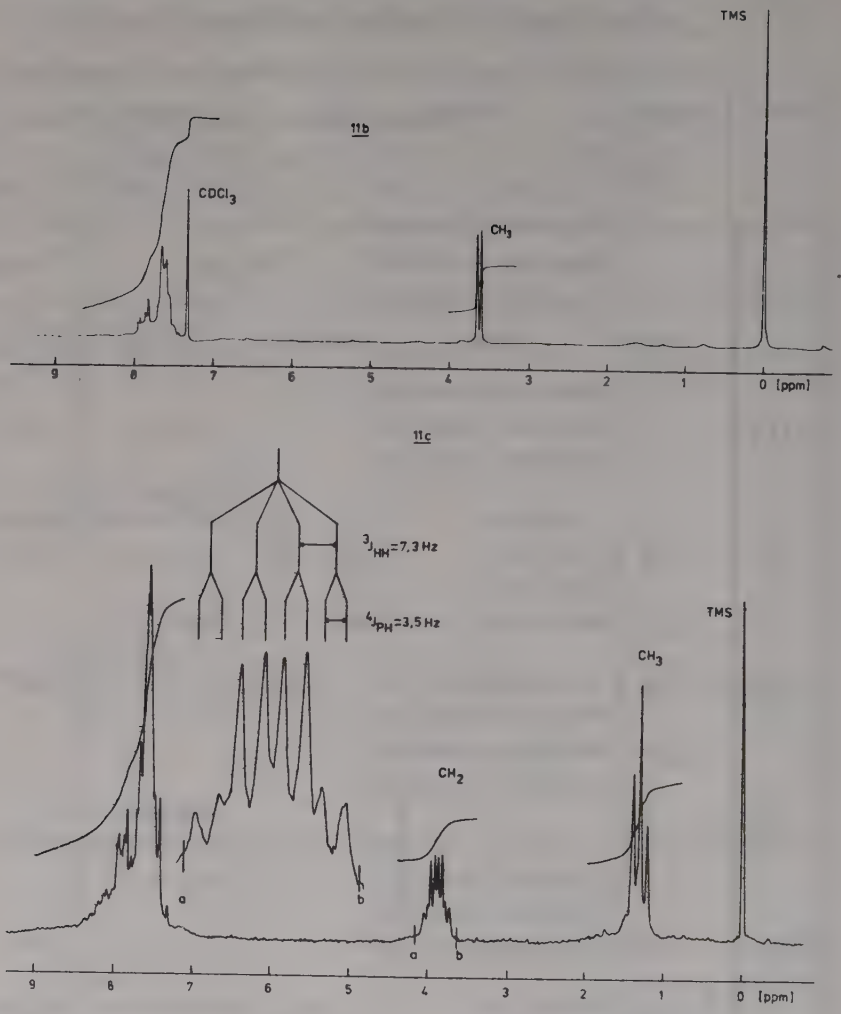


Abb. 15. ^{1}H-NMR-Spektren von $(CO)_4\overline{MnSC(NMe)P(S)}Ph_2$ (11b) und $(CO)_4\overline{MnSC(NEt)P(S)}Ph_2$ (11c) (Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard)

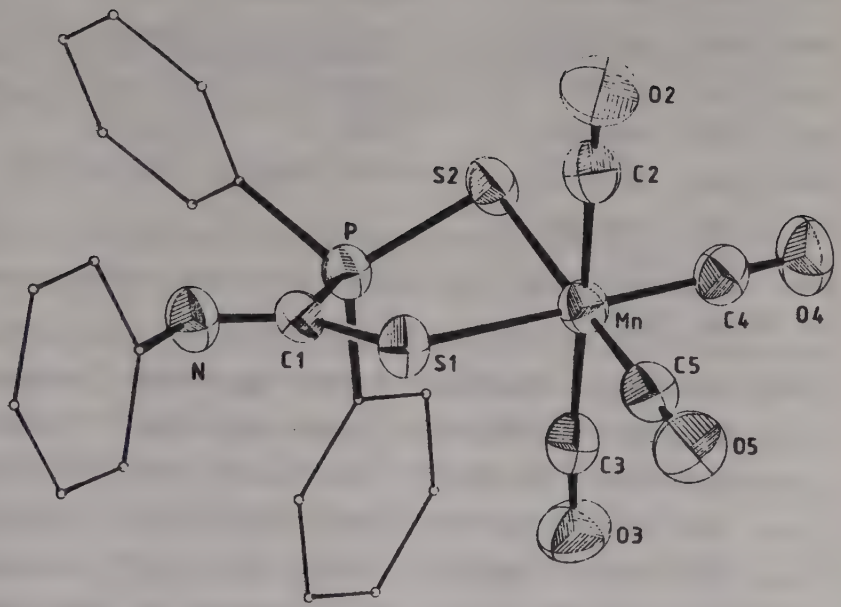


Abb. 16. ORTEP-Bild des Phosphinsulfid-Komplexes $(CO)_4\overline{MnSC(NPh)P(S)}Ph_2$ (11a). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. 14a. Abstände und Winkel im Phosphinsulfid-Komplex $(CO)_4\overline{MnSC(NPh)P(S)}Ph_2$; zur Bezeichnung der Atome s. Abb. 16.

a) Abstände [pm]			
Mn - S(1)	238,8(1)	C(1) - S(1)	173,2(4)
Mn - S(2)	241,1(1)	C(1) - P	182,5(4)
Mn - C(2)	187,6(5)	C(1) - N	126,7(4)
Mn - C(3)	185,5(4)	S(2) - P	199,7(1)
Mn - C(4)	181,2(4)		
Mn - C(5)	180,5(5)		

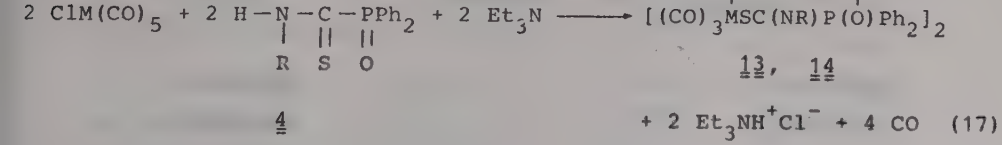
b) Winkel [Grad]			
S(1) - Mn - S(2)	90,02(4)	C(3) - Mn - C(5)	87,36(2)
S(1) - Mn - C(2)	88,62(1)	C(4) - Mn - C(5)	93,60(2)
S(1) - Mn - C(3)	89,85(1)	Mn - S(1) - C(1)	108,13(1)
S(1) - Mn - C(4)	178,33(1)	Mn - S(2) - P	99,16(1)
S(1) - Mn - C(5)	88,07(1)	S(2) - P - C(1)	108,60(1)
S(2) - Mn - C(2)	85,38(1)	S(1) - C(1) - P	116,96(2)
S(2) - Mn - C(3)	95,82(1)	S(1) - C(1) - N	129,20(3)
S(2) - Mn - C(4)	88,31(1)	P - C(1) - N	113,83(3)
S(2) - Mn - C(5)	176,28(1)	Mn - C(2) - O(2)	178,62(4)
C(2) - Mn - C(3)	178,06(2)	Mn - C(3) - O(3)	173,42(4)
C(2) - Mn - C(4)	91,25(2)	Mn - C(4) - O(4)	177,86(4)
C(2) - Mn - C(5)	91,39(2)	Mn - C(5) - O(5)	178,45(4)
C(3) - Mn - C(4)	90,31(2)		

Die N-Alkylsignale sind stärker entschirmt und weisen eine höhere Kopplungskonstante auf (vgl. Tab. 14 und Abb. 15). Es finden sich keine Hinweise auf E/Z-Isomerie. In den ^{13}C-NMR-Spektren liegen ähnliche Verhältnisse wie in den Komplexen 5a-c und 6a-c vor. Die Lage des CS-Signals ist fast die gleiche; $^{1}J_{PC}$-Kopplungen sind gegenüber den Liganden 3a,b weiter erhöht.

5.2. Zweikernige Tricarbonylmangan- und -rhenium-Komplexe mit Thiocarbamoylphosphinoxid-Liganden

5.2.1. Darstellung und Eigenschaften

Die Reaktionen der Thiocarbamoylphosphinoxide 4a-c mit Pentacarbonylmanganchlorid verlaufen unter Zusatz von Triethylamin bereits bei Raumtemperatur vollständig. Im Gegensatz zu den Thiocarbamoylphosphinsulfiden 3a-c lassen sich hier die Tetracarbonylstufen nicht isolieren. Man kann zwar nach kurzer Reaktionszeit (20 - 40 Minuten) die Tetracarbonylstufe spektroskopisch nachweisen, eine Isolierung ist aber nicht möglich. Nach dem Aufarbeiten des Reaktionsproduktes erhält man stattdessen die schwerlöslichen, zweikernigen Tricarbonylkomplexe 13a-c mit O,S-koordinierten Liganden. Die Umsetzung von Pentacarbonylrheniumchlorid und 4a verläuft analog, erfordert aber höhere Temperaturen.



$$2\ ClM(CO)_5 + 2\ H-\underset{\underset{R}{|}}{N}-\underset{\underset{S}{||}}{C}-\underset{\underset{O}{||}}{PPh_2} + 2\ Et_3N \longrightarrow [(CO)_3\overbrace{MSC(NR)P(O)}Ph_2]_2$$

4 — 13, 14

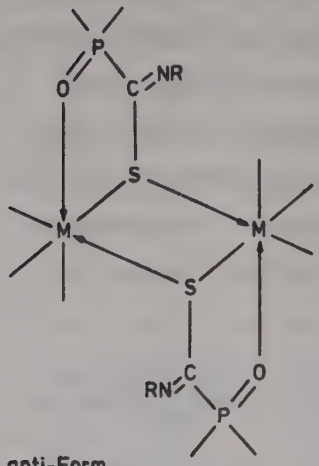
$$+ 2\ Et_3NH^+Cl^- + 4\ CO \qquad (17)$$

M = Mn	M = Re
13a: R = Ph	14a: R = Ph
13b: R = Me	
13c: R = Et	

Die Tricarbonylkomplexe 13a-c sind gelbe, amorphe Verbindungen, die in unpolaren Lösungsmitteln kaum, in polaren Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 oder THF nur unter Zersetzung löslich sind. Der Rheniumkomplex 14a ist farblos und im Gegensatz zu den Mangankomplexen stabil; er läßt sich säulenchromatographisch reinigen (Elution mit THF).

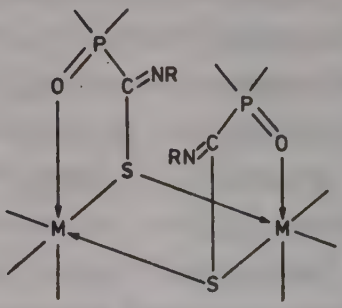
5.2.2. Struktur

Für die zweikernigen Komplexe 13a-c und 14a ergeben sich bei facialer Anordnung der CO-Gruppen zwei Strukturisomere:



anti-Form
C_i-Symmetrie XXII

M=Mn,Re



XXIII
syn-Form
C_2-Symmetrie

Röntgenstrukturanalysen an den vergleichbaren Komplexen $[(CO)_3MnSC(SMe)NMe]_2$[115] und $[M(mbt)(CO)_3]_2$[116] (M = Mn, Re; mbt = 2-Mercaptobenzothiazol) zeigen, daß die syn-Form vorliegt. In den IR-Spektren dieser Komplexe wie im Spektrum der Verbindung $[(CO)_3MnSC(O)NMe_2]_2$[39] findet man in Lösung mehr als drei Banden im CO-Valenzschwingungsbereich. Bei allen anderen Komplexen dieses Typs[39,40,110,111,117-120] beobachtet man maximal drei Banden. Dies deutet auf eine inversionssymmetrische Struktur (XXII) hin. Sind die koordinierenden Atome der Liganden verschieden, können weitere isomere Strukturen auftreten. Die bisher an diesem System durchgeführten röntgenstrukturanalytischen und massenspektroskopischen[39] Untersuchungen ergaben jedoch, daß immer der Schwefel als Brückenatom fungiert. Dies entspricht den Erwartungen, da der Schwefel gegenüber Stickstoff und Sauerstoff ein besserer Donor ist. Als Zwischenstufen beim Entstehen der dimeren Komplexe könnten zweikernige Tetracarbonylkomplexe diskutiert werden. Tanaka et al. haben beim Komplex $[(CO)_4MnSeC(O)NMe_2]_2$ eine dimere Struktur mit syn-Konfiguration nachgewiesen; beim gleichen Rhenium-Komplex wird dagegen die anti-Form begünstigt[118]. Allerdings führt bei beiden Typen CO-Eliminierung zu einer anti-Konfiguration. Welche Gründe zur Bevorzugung der einen oder anderen Struktur führen, ist noch unbekannt.

Die IR-Spektren der zweikernigen Komplexe 13a-c und 14a (vgl. Tab. 15 und Abb. 17) zeigen im Carbonylbereich drei Absorptionen gleicher Intensität, die auf eine faciale Tricarbonyl-Gruppierung hinweisen. Die fehlende Aufspaltung der Carbonylbanden, bedingt durch das Vorhandensein eines Inver-

sionszentrums, weist auf die anti-Konfiguration hin. Als schwächerer Donor ist die Phosphinoxid-Gruppe endständig gebunden, wobei sich die Abnahme der Bindungsordnung in einer langwelligen Verschiebung der ν(P=O) bemerkbar macht. Die kurzwellige Lage der ν(C=N) zeigt einen hohen Doppelbindungsanteil an und schließt eine Metallkoordination des Stickstoffs aus. Die geringe Löslichkeit der Komplexe erlaubt keine Aufnahme von brauchbaren NMR-Spektren.

5.3. Zweikernige Tricarbonylmangan- und -rhenium-Komplexe mit Thiocarbamoylphosphinsulfid-Liganden

5.3.1. Darstellung und Eigenschaften

Wie schon bei den Ethylverbindungen 11c und 12c angedeutet, tendieren auch die monomeren Phosphinsulfid-Komplexe zur Bildung von Zweikern-Komplexen, allerdings erst unter energischeren Bedingungen. Beim Erhitzen der Verbindungen 11a-c und 12b,c unter Rückfluß entstehen in 20 - 60 % Ausbeute die schwerlöslichen, dimeren Tricarbonylkomplexe 15a-c und 16b,c.

$$2\ (CO)_4\overbrace{MSC(NR)P(S)Ph_2}^{} \xrightarrow[-\ 2\ CO]{n\text{-Hexan}} [(CO)_3\overbrace{MSC(NR)P(S)Ph_2}^{}]_2 \qquad (18)$$

11, 12 — 15, 16

M = Mn	M = Re
15a: R = Ph	16b: R = Me
15b: R = Me	16c: R = Et
15c: R = Et	

5.3.2. IR- und ^{1}H-NMR-Spektren

Die IR-Spektren der Zweikern-Komplexe 15a-c und 16b,c (vgl. Tab. 15 und Abb. 17) zeigen im Carbonylbereich drei intensive Absorptionen, d. h. faciale Anordnung der Carbonylguppen in anti-Position, so daß ein analoges Strukturmodell zu 13a-c und 14a angenommen werden kann. Wegen der geringen Löslichkeit von 15a-c und 16b,c wurde nur von der Methylverbindung ein gut aufgelöstes ^{1}H-NMR-Spektrum erhalten, in dem das

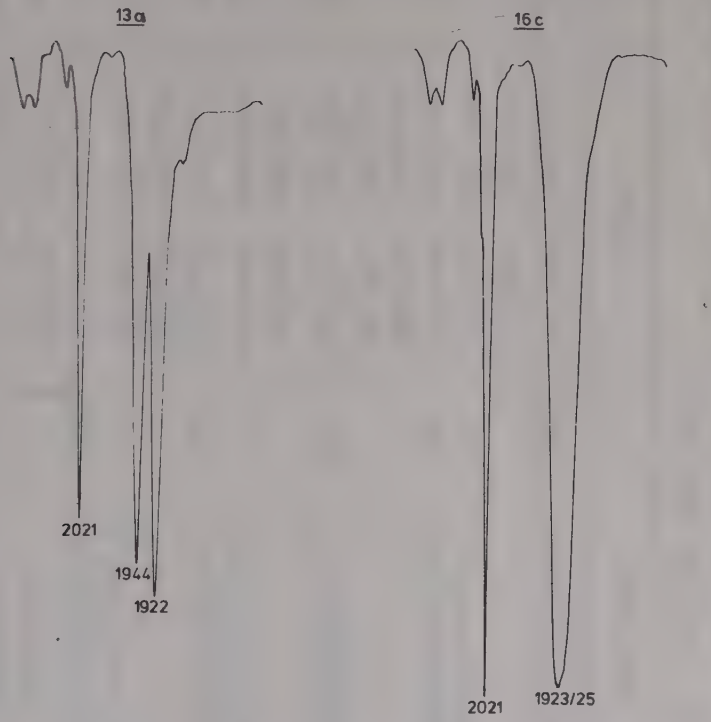


Abb. 17: C-O-Valenzabsorptionen [cm^{-1}] in den IR-Spektren von $[(CO)_3\overline{MnSC(NPh)P(O)Ph_2}]_2$ (13a) und $[(CO)_3\overline{ReSC(NEt)P(S)Ph_2}]_2$ (16c) (Lsg. CH_2Cl_2)

Tab. 15. IR-Gruppenfrequenzen (fest, KBr; in Klammern: Lsg. CH_2Cl_2) der Komplexe 13a-c, 14a, 15a-c und 16b,c [cm^{-1}]

Verbindung	ν(C=O)	ν(C=N)	ν(P=X)
$[(CO)_3\overline{MnSC(NPh)P(O)Ph_2}]_2$ (13a)	2015 sst (2025 st) 1935 sst (1943 m) 1900 sst (1910 m)	1575 m	1138 st
$[(CO)_3\overline{MnSC(NMe)P(O)Ph_2}]_2$ (13b)	2020 sst (2022 sst) 1945 sst (1946 sst) 1920 sst (1924 sst)	1594 m	1132 st
$[(CO)_3\overline{MnSC(NEt)P(O)Ph_2}]_2$ (13c)	2018 sst (2021 st) 1940 sst (1944 st) 1918 sst (1942 st)	1588 m	1130 st
$[(CO)_3\overline{ReSC(NPh)P(O)Ph_2}]_2$ (14a)	2030 sst (2024 st) 1940 sst (1930 Sch) 1885 sst (1902 st)	1585 m	1132 st
$[(CO)_3\overline{MnSC(NPh)P(S)Ph_2}]_2$ (15a)	2015 sst (2019 sst) 1936 sst (1942 st) 1913 sst (1918 st)	1565 st	618 m

Fortsetzung Tab. 15.

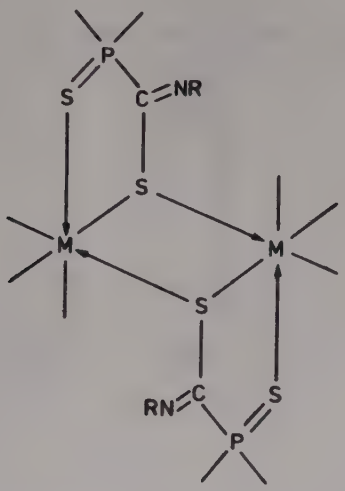
Verbindung	ν(C=O)	ν(C=N)	ν(P=X)
$[(CO)_3MnSC(NMe)P(S)Ph_2]_2$ (15b)	2011 sst (2018 sst) 1932 sst (1937 sst) 1908 sst	1577 st	615 m
$[(CO)_3MnSC(NEt)P(S)Ph_2]_2$ (15c)	2012 sst (2018 sst) 1930 sst (1937 st)	1570 st	615 m
$[(CO)_3ReSC(NMe)P(S)Ph_2]_2$ (16b)	2020 sst (2021 sst) 1918 sst (1923 sst) 1900 sst	1590 st	610 m
$[(CO)_3ReSC(NEt)P(S)Ph_2]_2$ (16c)	2015 sst (2021 sst) 1918 sst (1924 sst,br)	1578 st	610 m

Tab. 16. Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] in den ^{1}H- (Lsg. $CDCl_3$, int. Standard TMS) und ^{31}P-{^{1}H}-NMR-Spektren (Lsg. CH_2Cl_2, ext. Standard 85 % H_3PO_4 / D_2O) von 13a,b, 15b,c und 16b

	^{1}H-NMR		^{31}P-NMR
Verbindung	δ(CH_3)	δ(CH_2)	δ
13a			36-40
13b			43-45
15b	3,78 d $^{4}J_{PH}$ = 4,0		
15c	1,42 t $^{3}J_{HH}$ = 7,5	3,93 m[a)]	43-46
16b	3,72 d $^{4}J_{PH}$ = 4,2		41,3

a) Multiplett, nicht aufgelöst

Methylsignal gegenüber den monomeren Tetracarbonyl-Komplexen 11b und 12b noch weiter nach tieferem Feld verschoben ist (vgl. Tab. 13).



M=Mn,Re XXIV

Zeitabhängige IR- und ^{1}H-NMR-Spektren von 15b,c (vgl. Abb. 18 und Abb. 19) zeigen, daß Zweikern- und Einkern-Komplexe miteinander im Gleichgewicht stehen. Löst man die dimeren Komplexe 15b,c in Methylenchlorid oder Chloroform, so beobachtet man IR-spektroskopisch (CO-Bereich) beim längeren Stehenlassen die Rückbildung der Tetracarbonylkomplexe 11b,c. Die Umwandlung ist in CH_2Cl_2 nach drei Stunden vollständig.

Bei der zeitabhängigen ^{1}H-NMR-Untersuchung der Umlagerung von 15b findet man die Bildung von zwei neuen Signalen (Dublett und Dublett von Dubletts) mit gleicher Intensität, die dem monomeren Komplex 11b und dem freien Liganden 3b entsprechen. Dieses Ergebnis zeigt, daß eine Disproportionierung der Zweikern-Kom-

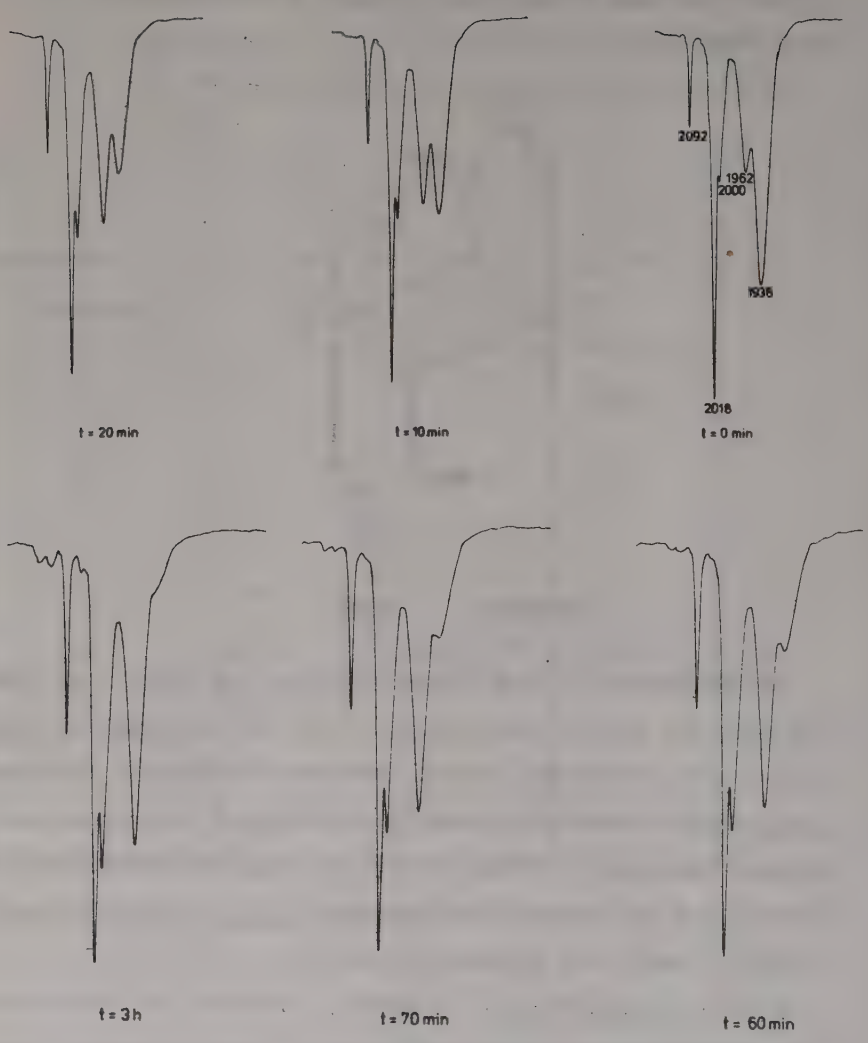


Abb. 18. Zeitabhängiges IR-Spektrum (C-O-Valenzabsorptionsbereich, in cm^{-1}) von $[(CO)_3\overline{MnSC(NMe)P(S)Ph_2}]_2$ (15b, Lsg. CH_2Cl_2)

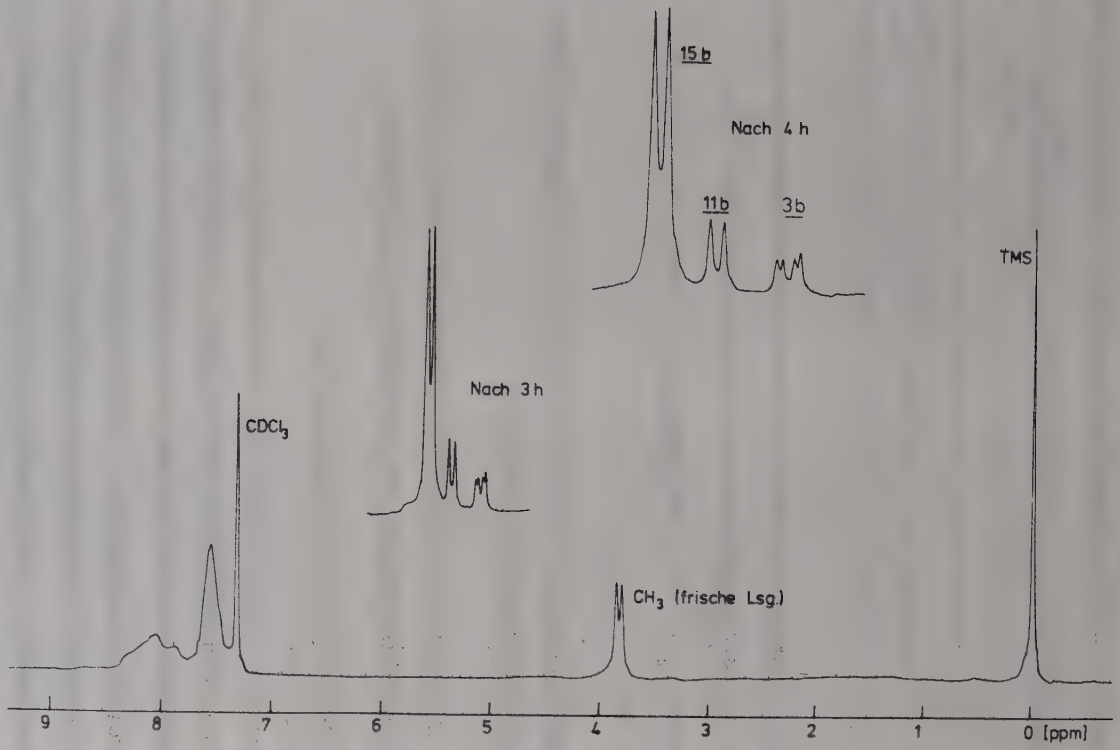


Abb. 19. Zeitabhängiges ^{1}H-NMR-Spektrum von $[(CO)_3\overline{MnSC(NMe)P(S)Ph_2}]_2$ (15b) (Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard)

plexe zum monomeren Tetracarbonylkomplex und einer Mangan(II)-Verbindung erfolgt, wobei ein Mol Ligand abgespalten wird. Die Umwandlung erfolgt in $CDCl_3$-Lösung langsamer als in CH_2Cl_2 bzw. $CHCl_3$.

$$[(CO)_3MnSC(NR)P(S)Ph_2]_2 \xrightarrow{CH_2Cl_2} (CO)_4MnSC(NR)P(S)Ph_2 \quad (19)$$

15 → 11

R = Me, Et

$$+ H-N(R)-C(=S)-PPh_2(=S) + [MnCl_2]$$

3

Ähnliche Reaktionen wurden beim photochemischen Zerfall der dimeren Tetracarbonylmanganhalogenide beobachtet[121]:

$$2\ [XMn(CO)_4]_2 \xrightarrow{h\nu} Mn_2(CO)_{10} + 2\ MnX_2 + 6\ CO \quad (20)$$

X = Cl, Br

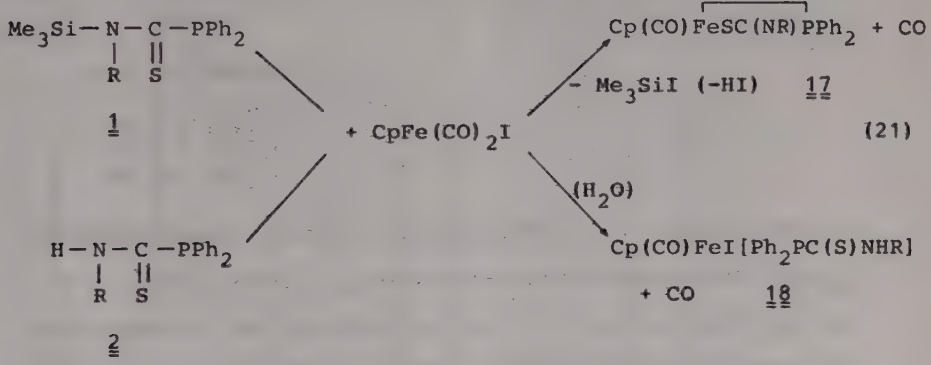
6. Umsetzung von Cyclopentadienyleisen-halogeniden mit Phosphino-thioformamid-Liganden

6.1. η^5-Cyclopentadienyleisenmonocarbonyl-Komplexe mit Thiocarbamoylphosphin- und -phosphinsulfid-Liganden

6.1.1. Darstellung und Eigenschaften

Wegen des unterschiedlichen Reaktionsverhaltens der Cyclopentadienyleisendicarbonyl-halogenide wurden alle Versuche zur gezielten Darstellung von Thiocarbamoylphosphin-Komplexen mit $CpFe(CO)_2I$ durchgeführt. Als günstigste Reaktionsbedingungen erwiesen sich mehrtägige Umsetzungen in Tetrahydrofuran bei 40°C, da bei Raumtemperatur die Reaktionsrate zu gering ist und bei höheren Temperaturen bereits Zersetzung eintritt. Der Reaktionsverlauf läßt sich leicht IR-spektroskopisch

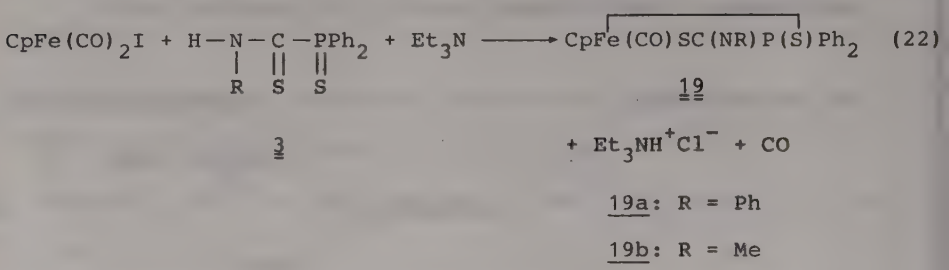
an Hand der Carbonylabsorptionen verfolgen. Beim Arbeiten nach der Silylmethode entstehen die halogenfreien, rotbraunen Thioformimidat-Komplexe 17a-c in guter Ausbeute[122]. Als Nebenprodukt erhält man die grünen Iodocarbonyl-Komplexe 18a-c mit einzähnig koordinierten Liganden. Die hohe Bildungstendenz der Chelatkomplexe zeigt sich darin, daß auch bei der Umsetzung mit freien Phosphino-thioformamiden - im Gegensatz zu Mangan und Rhenium - noch größere Mengen 17a-c gebildet werden.



17a: R = Ph 18a: R = Ph
17b: R = Me 18b: R = Me
17c: R = Et 18c: R = Et

Die Komplexe 17a-c und 18a-c lassen sich säulenchromatographisch (Elution mit CH_2Cl_2) oder durch fraktionierte Kristallisation aus Diethylether trennen. Die letzte Methode hat sich besonders bewährt, da die schwerer löslichen Chelatkomplexe 17a-c bei tiefen Temperaturen in hoher Reinheit auskristallisieren. Aus dem etherischen Filtrat lassen sich die Iodokomplexe 18a-c leicht isolieren.

Die entsprechenden Umsetzungen mit Thiocarbamoylphosphinsulfiden in benzolischer Lösung zeigen, daß die Tendenz zur Chelatbildung noch stärker ausgeprägt ist. So erhält man unter Zusatz von Triethylamin die braunen, S,S'-koordinierten Thiophosphorylthioformimidato-Komplexe 19a,b, die sich säulenchromatographisch (Elution mit CH_2Cl_2) oder durch Umkristallisation aus Diethylether reinigen lassen.



$$CpFe(CO)_2I + H-\underset{R}{N}-\underset{S}{C}-\underset{S}{PPh_2} + Et_3N \longrightarrow CpFe(CO)SC(NR)P(S)Ph_2 + Et_3NH^+Cl^- + CO \quad (22)$$

3 → 19

19a: R = Ph

19b: R = Me

Im Unterschied zu den Phosphino-thioformamid-Chelatkomplexen 17 sind die Phosphinsulfid-Komplexe 19 thermisch labil und spalten Isothiocyanat ab. Eine Umlagerung zum S,N-koordinierten Komplex (Strukturtyp XXI) wurde im Gegensatz zu den Cyclopentadienylmolybdän- und -wolframverbindungen[49] bisher nicht nachgewiesen.

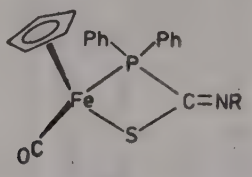
6.1.2. IR-Spektren

Die IR-Spektren der Komplexe 17a-c, 18a-c und 19a,b (vgl. Tab. 17) zeigen im Carbonylbereich eine ziemlich lagekonstante CO-Absorption um 1950 cm^{-1}. Die Carbonylfrequenz ist also relativ unabhängig von der Koordination des Phosphinliganden und kann nicht als Kriterium für den Bindungstyp herangezogen werden. Die halogenfreien Chelatkomplexe 17a-c und 19a,b unterscheiden sich im Thioamid-Gerüstschwingungsbereich deutlich

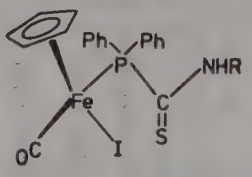
Tab. 17. IR-Gruppenfrequenzen (fest, KBr; in Klammern: Lsg. CCl_4) der Komplexe 17a-c, 18a-c und 19a,b [cm^{-1}]

Verbindung		ν(C-O)	ν(N-H)	ν_1(NCS)	ν_2(NCS)	ν(P=S)
$CpFe(CO)SC(NPh)PPh_2$	(17a)	1944 sst (1966 sst)		1549 st		
$CpFe(CO)SC(NMe)PPh_2$	(17b)	1945 sst (1964 sst)		1585 st		
$CpFe(CO)SC(NEt)PPh_2$	(17c)	1940 sst (1965 sst)		1565 sst		
$CpFe(CO)I[PPh_2C(S)NHPh]$	(18a)	1950 sst (1970 sst)	3170 s	1538 s	1370 s	
$CpFe(CO)I[PPh_2C(S)NHMe]$	(18b)	1950 sst (1972 sst)	3198 m	1522 m	1350 m	
$CpFe(CO)I[PPh_2C(S)NHEt]$	(18c)	1950 sst (1971 sst)	3185 s	1510 s	1395 m	
$CpFe(CO)SC(NPh)P(S)Ph_2$	(19a)	1945 sst (1973 sst)		1512 st		625 m
$CpFe(CO)SC(NMe)P(S)Ph_2$	(19b)	1960 sst (1971 sst)		1542 m		625 m

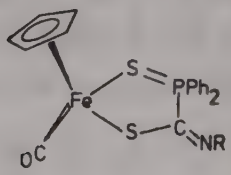
von den einzähnig koordinierten Phosphinkomplexen 18a-c. Die kurzwellige Lage von ν_1(NCS) (Thioamid B) entspricht praktisch einer C=N-Doppelbindung, also dem Vorliegen des zweizähnig koordinierten Thioformimidat-Liganden. Wie bei den verwandten Mangan- und Rhenium-Komplexen erscheint ν_1(NCS) in den S,S'-koordinierten Phosphinsulfid-Komplexen gegenüber 17a-c langwellig verschoben[61]. Bei den Iodokomplexen ist die Lage von ν_1(NCS), ν_2(NCS) und ν(N-H) nur wenig vom freien Liganden verschieden, d. h. es liegt eine nicht koordinierte Thioamid-Gruppierung vor.



XXV



XXVI



R=Ph, Me, Et

XXVII

6.1.3. ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Spektren

Die vorgeschlagenen Strukturmodelle werden durch die ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Spektren bestätigt (vgl. Tab. 18 und Abb. 20 und 21). In Cyclopentadienyl-Komplexen läßt sich die direkte P-Koordination eines Phosphin-Liganden leicht an der P-H-Kopplung ($^3J \cong 1$ Hz) erkennen[123,124]. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß der Phosphor nur in 17a-c und 18a-c direkt an das Metall gebunden ist. Die fehlende Wechselwirkung des Cp-Rings

Tab. 18. Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] in den ^{1}H- (Lsg. $CDCl_3$, int. Standard TMS) und ^{31}P-{^{1}H}-NMR-Spektren (Lsg. THF, ext. Standard 85 % H_3PO_4 / D_2O) von 17a-c, 18b,c und 19a,b

	^{1}H-NMR			^{31}P-NMR
	$\delta(CH_3)$	$\delta(CH_2)$	$\delta(C_5H_5)$	δ
17a			4,49 d $^4J_{PH}$ = 1,2	47,0
17b	3,25 d $^4J_{PH}$ = 2,9		4,485 d $^4J_{PH}$ = 1,2	46,2
17c	1,20 t $^3J_{HH}$ = 7,3	3,55 d,q $^3J_{PH}$ = 2,9	4,475 d $^4J_{PH}$ = 1,5	45,3
18b	3,14 d,q $^3J_{NH}$ = 4,8 $^4J_{PH}$ = 1,1		4,48 d $^3J_{PH}$ = 1,0	84,9
18c	1,23 t $^3J_{HH}$ = 7,3	3,80 m[a)]	4,48 d $^3J_{PH}$ = 1,2	84,3
19a			4,34 s	85,9[b)]
19b	3,53 d $^3J_{PH}$ = 3,8		4,33 s	81,3[b)]

a) Multiplett nicht aufgelöst; b) in CH_2Cl_2

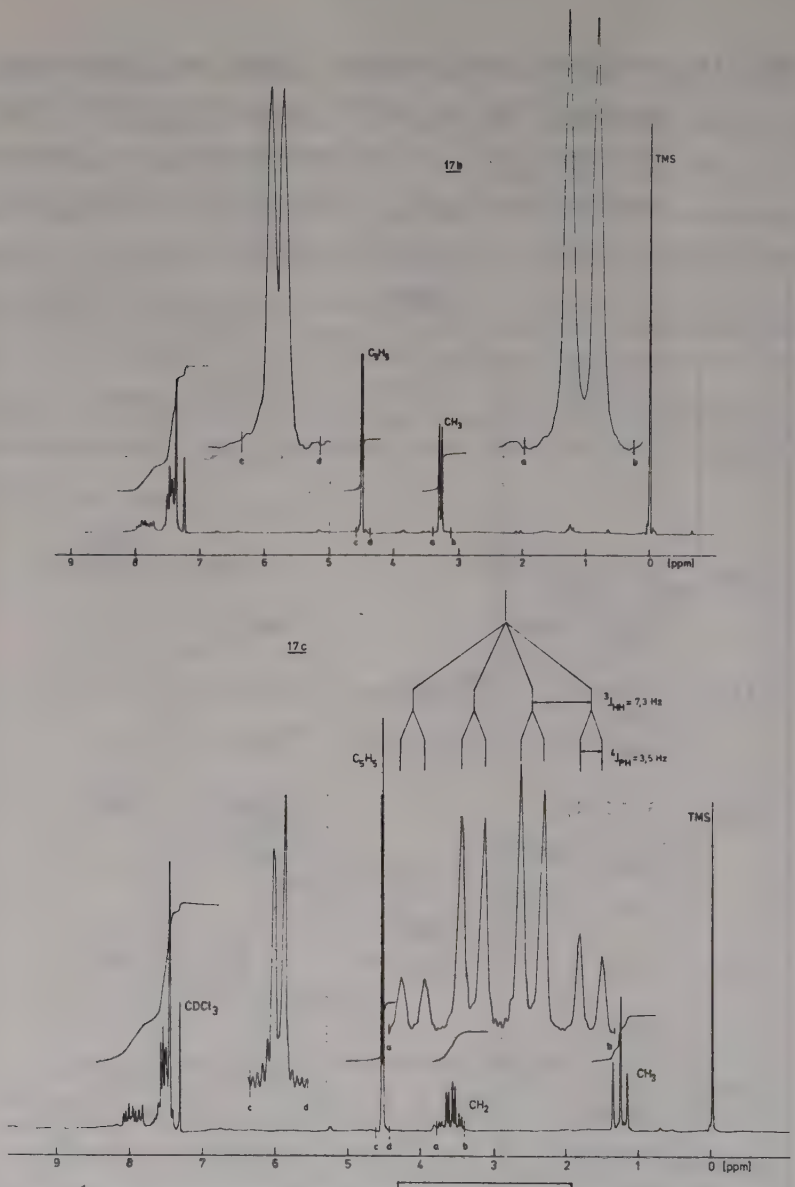


Abb. 20. ^{1}H-NMR-Spektren von $\overline{CpFe(CO)SC(NMe)PPh_2}$ (17b) und $\overline{CpFe(CO)SC(NEt)PPh_2}$ (17c) (Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard)

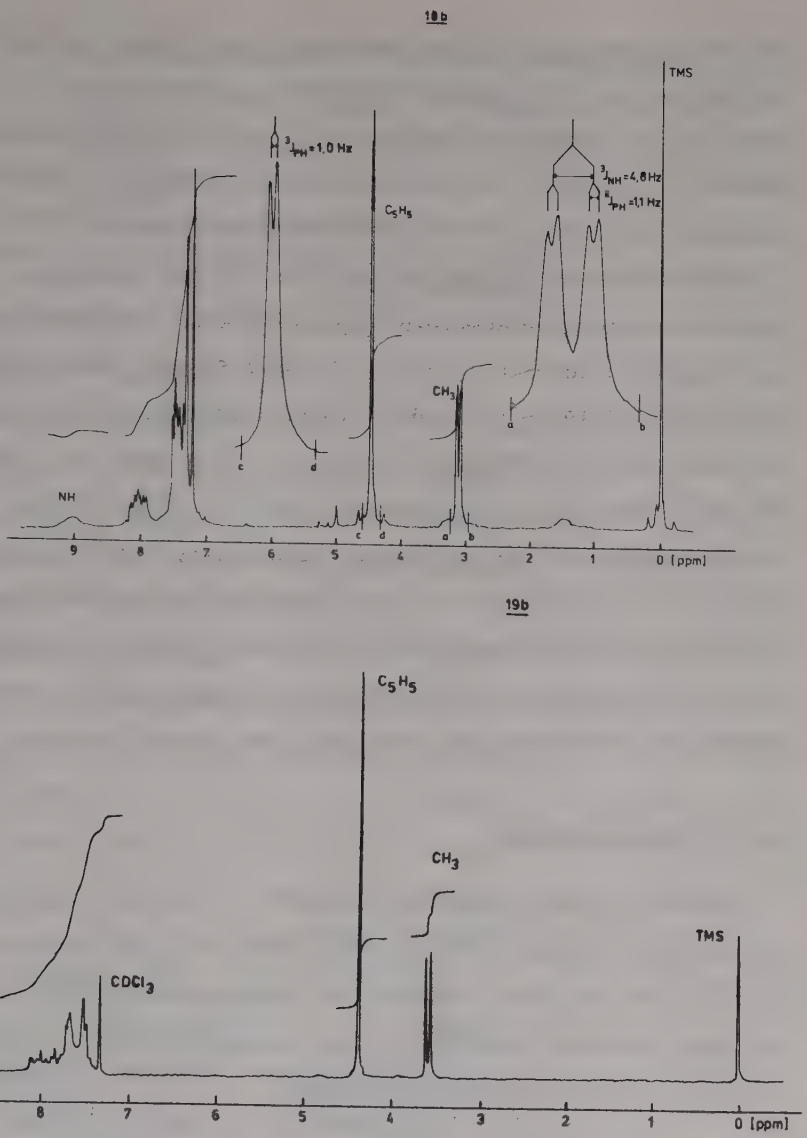


Abb. 21. ^{1}H-NMR-Spektren von CpFe(CO)I[Ph_2PC(S)NHMe] (18b) und CpFe(CO)SC(NMe)P(S)Ph_2 (19b) (Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard)

mit dem Phosphoratom in den Komplexen 19a,b macht sich im Ausbleiben der P-H-Kopplung bemerkbar, so daß hier S,S'-Koordination abgeleitet werden kann. Lage und Kopplungskonstanten der Methyl- und Methylensignale stimmen mit den Werten vergleichbarer Mangan- und Rheniumkomplexe überein[51,61].

Differenzierter verhalten sich die ^{31}P-NMR-Spektren: Während man für die Komplexe 17a-c chemische Verschiebungen im erwarteten Bereich (δ = 40 - 50 ppm) findet, beobachtet man bei 18a-c und 19a,b trotz der unterschiedlichen Koordination und Bindigkeit des Phosphors nahezu gleiche Werte (δ = 80 - 90 ppm). Chemische Verschiebungen von 60 - 90 ppm liegen im Erwartungsbereich für einzähnig koordinierte Phosphinliganden[123,125]. Die Gründe für die ungewöhnliche Tieffeldverschiebung in den Phosphinsulfid-Komplexen 19a,b sind unklar. Bei den vergleichbaren Mangankomplexen unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen nur wenig vom freien Liganden.

6.1.4. Massenspektren

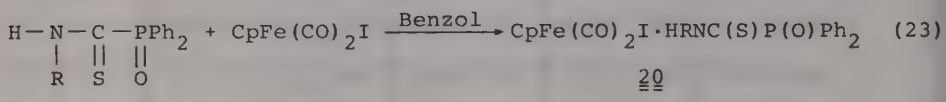
Brauchbare Massenspektren konnten nur von den Chelatkomplexen 17a-c erhalten werden (vgl. Tab. 19). Die Fragmentierung beginnt mit der CO-Abspaltung aus dem Molekülion. Parallel dazu erfolgt Eliminierung des Isothiocyanats, das Bruchstücke mit hoher Intensität liefert.

Tab. 19. Wichtigste Fragmente (^{56}Fe) der Massenspektren von 17a-c (M = Molekülpeak). In Klammern: relative Intensitäten bezogen auf $PhNCS^+$ (17a) und $CpFePPh_2^+$ (17b,c)

17a	17b	17c	Fragment
469 (3)	407 (9)	421 (5)	$[M]^+$
441 (1)	379 (11)	393 (7)	$[M - CO]^+$
370 (1)	370 (4)	370 (1)	$P_2Ph_4^+$
334 (5)	334 (11)	334 (16)	$CpFe(CO)PPh_2^+$
306 (16)	306 (100)	306 (100)	$CpFePPh_2^+$
226 (2)	226 (14)	226 (19)	?
186 (42)	186 (21)	186 (40)	PPh_2H^+
185 (3)	185 (16)	185 (19)	PPh_2^+
183 (4)	183 (31)	183 (44)	$P(C_6H_4)_2^+$
135 (100)	-	-	$PhNCS^+$
121 (14)	121 (3)	121 (23)	$CpFe^+$
108 (14)	108 (31)	108 (57)	PPh^+
-	-	87 (24)	$EtNCS^+$
77 (74)	-	-	Ph^+
-	73 (35)	-	$MeNCS^+$
65 (4)	65 (14)	65 (32)	Cp^+
56 (4)	56 (9)	56 (13)	Fe^+

6.2. Umsetzung von $CpFe(CO)_2I$ mit Thiocarbamoylphosphinoxiden

Während die Umsetzungen von Pentacarbonylmangan- und -rheniumchlorid mit Thiocarbamoylphosphinoxiden zur Bildung von Zweikern-Komplexen als typischen Reaktionsprodukten führen (vgl. Abschn. 4), nimmt die entsprechende Reaktion mit $CpFe(CO)_2I$ überraschend einen ganz anderen Verlauf. Es entstehen tieffarbige Lösungen, aus denen sich nach dem Einengen dunkelgrüne (R = Ph) bzw. violette (R = Me) Feststoffe isolieren lassen. Die Verbindungen zeigen neben den charakteristischen Banden der Liganden zwei Carbonylabsorptionen mit fast gleicher Lage wie das Ausgangsprodukt. Wie die Elemantaranalyse bestätigt, sind 1/1-Addukte entstanden, aus denen sich mit Natrium-tetrapenylborat kein Kationkomplex fällen läßt.



(23)

20a: R = Ph

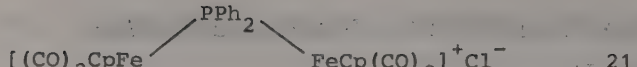
20b: R = Me

Wie aus einem Parallelversuch hervorgeht, bewirkt der Zusatz von Triethylamin keine Abspaltung von HI. Versuche, die Produkte 20a,b säulenchromatographisch zu reinigen, führen zur Zersetzung. Lösen von 20b in CH_2Cl_2 bewirkt eine Farbvertiefung, so daß es naheliegt, die Addukte als Charge-Transfer-Komplexe aufzufassen.

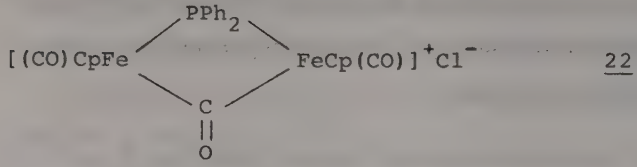
6.3. Vergleichende Untersuchungen am System $CpFe(CO)_2X$ (X = Cl, Br, I)

6.3.1. Darstellung zweikerniger Komplexe durch Umsetzung von N-silylierten Thioamiden, $Me_3SiN(R)C(S)PPh_2$ (R = Ph, Me), mit $CpFe(CO)_2Cl$

Vergleichende Untersuchungen am System $CpFe(CO)_2X$ (X = Cl, Br, I) bei Raumtemperatur ergaben, daß die Geschwindigkeit der nukleophilen CO-Substitution sehr unterschiedlich ist und in der Reihe I >> Br > Cl abnimmt. Bei der Umsetzung von $CpFe(CO)_2Cl$ mit N-Silylthioamiden, $Me_3SiN(R)C(S)PPh_2$ (R = Ph, Me), erfolgt erst im Verlauf von zwei bis drei Tagen eine merkliche Umsetzung zu einem gelben, schwerlöslichen Produkt. Die IR-spektroskopische Kontrolle der Reaktionslösung zeigt im Carbonylbereich zunächst keine Veränderung gegenüber dem Ausgangsprodukt. Erst allmählich gewinnen die Banden des Reaktionsprodukts an Intensität. Es läßt sich aber weder der Chelatkomplex 17a,b noch der zu 18a,b analoge Chlorokomplex nachweisen. Die gebildete Verbindung erweist sich stattdessen als identisch mit dem durch Umsetzung des Phosphido-Komplexes $CpFe(CO)_2PPh_2$ mit $CpFe(CO)_2Cl$ erhaltenen Zweikern-Komplex $[CpFe(CO)_2]_2PPh_2^+Cl^-$ (21)[126]. Im isolierten Zustand ist 21 wenig stabil und zersetzt sich bei Lichteinwirkung unter CO-Eliminierung zum μ-CO-verbrückten Carbonylkomplex 22[126]. Durch Fällen des Chlorids mit $Na[BPh_4]$ in Aceton-Lösung erhält man 21 als luftstabiles, unzersetzt lösliches Tetraphenylborat.



21



22

Ähnlich gebaute Diferriophosphonium- oder Diferrioarsonium-Salze $[CpFe(CO)_2]_2EMe_2^+Br^-$ (E = P, As) wurden aus $CpFe(CO)_2Br$ und E_2Me_4 dargestellt und als stabile, kristalline Perchlorate oder Tetraphenylborate isoliert[127]. Analoge unsubstituierte Diferriophosphonium-Salze, $[CpFe(CO)_2]_2PH_2^+X^-$ (X = Cl, Br, BPh_4), wurden kürzlich durch Einwirkung von Me_3SiPH_2 auf die entsprechenden Cyclopentadienyleisenhalogenide erhalten[128].

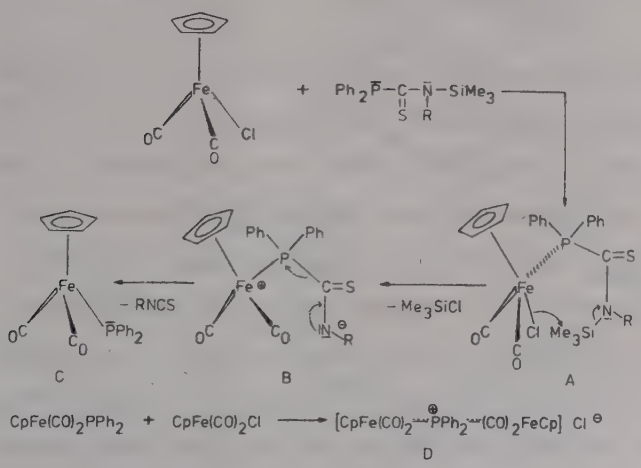
Bei der Umsetzung von $CpFe(CO)_2Br$ mit N-Silylthioamiden unter den gleichen Bedingungen erfolgt praktisch keine Reaktion, und man erhält die Ausgangsverbindungen neben geringen Mengen 17a,b und Zersetzungsprodukten zurück. Nur die Umsetzung mit $CpFe(CO)_2I$ liefert also die gewünschten Chelatkomplexe 17a-c und Phosphinkomplexe 18a-c. Analoge Umsetzungen von (Di)thiocarbamaten führen zur Bildung von Dicarbonylkomplexen mit einzähniger, anionischer Ligandenfunktion (N- oder S-koordiniert)[89,129,130].

6.3.2. Diskussion des Reaktionsverlaufs in Abhängigkeit vom Halogen

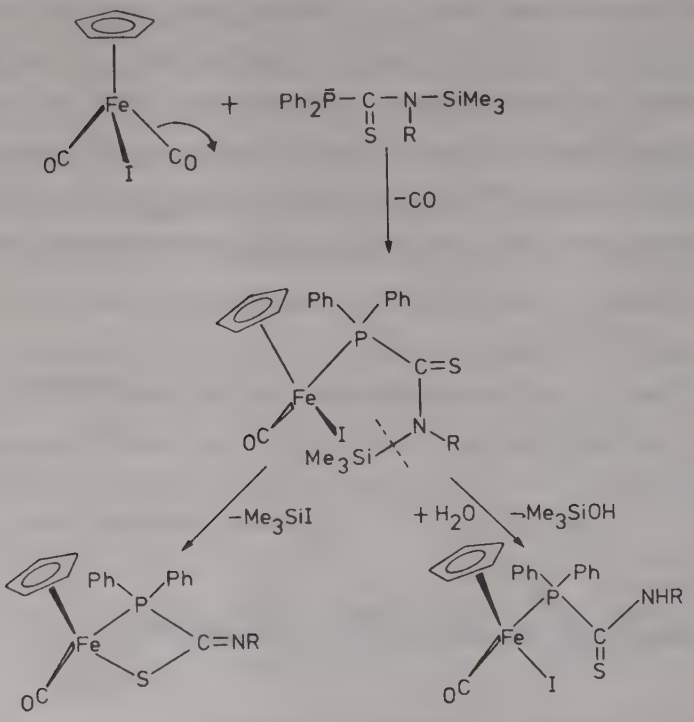
Der unterschiedliche Reaktionsverlauf in Abhängigkeit vom

Halogen läßt sich so erklären, daß zwei Vorgänge miteinander konkurrieren, nämlich die Wahl des austretenden Liganden bei der nukleophilen Substitution und die Abspaltung des Halogentrimethylsilans. Der Stickstoff in N-silylierten Phosphinothioformamiden besitzt sicher nur geringe Nukleophilie, so daß eine intermediäre N-Koordination zwar nicht völlig auszuschließen, aber doch recht unwahrscheinlich ist. Andererseits vermögen Phosphinliganden sehr leicht Chlor in $CpFe(CO)_2Cl$ unter Bildung des Kation-Komplexes $[CpFe(CO)_2PR_3]^+Cl^-$ zu verdrängen[126]. Es liegt deshalb nahe, einen primären Angriff des Liganden über das Phosphoratom anzunehmen (s. Schema 8). Infolge der leicht spaltbaren Si-N-Bindung wäre aber das gebildete Kation A instabil und reagiert spontan unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan weiter. Das wahrscheinlich entstehende Betain B ist ebenfalls instabil und eliminiert Isothiocyanat, wodurch der neutrale Phosphidokomplex C resultiert, der dann in bekannter Weise mit $CpFe(CO)_2Cl$ zum Zweikern-Komplex D (21) abreagiert.

Schema 8



In $CpFe(CO)_2Br$ erfordert die Substitution des Bromids eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie. Ebenso ist die Geschwindigkeit der CO-Substitution bei Raumtemperatur zu gering. Deshalb beobachtet man auch nach langer Reaktionszeit fast keine Umsetzung. Bei erhöhter Temperatur tritt Zersetzung ein (Bildung von Ferrocen und anderen Produkten). Der Verlauf der Umsetzung mit $CpFe(CO)_2I$ zeigt klar, daß hier die CO-Substitution den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Durch Abspaltung von Trimethyliodsilan bzw. Hydrolyse gelangt man zu den Chelatkomplexen bzw. Iodokomplexen (s. Schema 9).



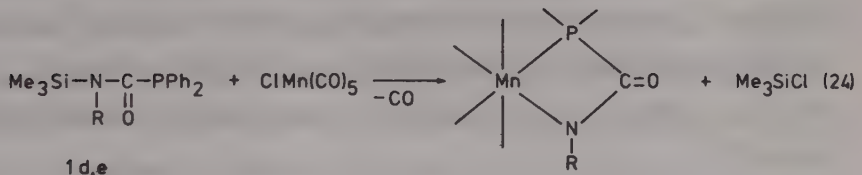
Schema 9

7. Umsetzungen von N-silylierten und freien Phosphinoformamiden mit Mangan- und Eisencarbonyl-halogeniden

7.1. Tetracarbonylmangan-Komplexe mit Carbamoylphosphin- und Carbamoylphosphinsulfid-Liganden

7.1.1. Darstellung und Eigenschaften

Die gelben Tetracarbonylkomplexe 23a,b sind durch Umsetzung von Pentacarbonylmanganchlorid mit den N-silylierten Formamiden 1d,e zugänglich. Diese reagieren bereits bei Raumtemperatur unter starker CO-Entwicklung[59].



1d,e

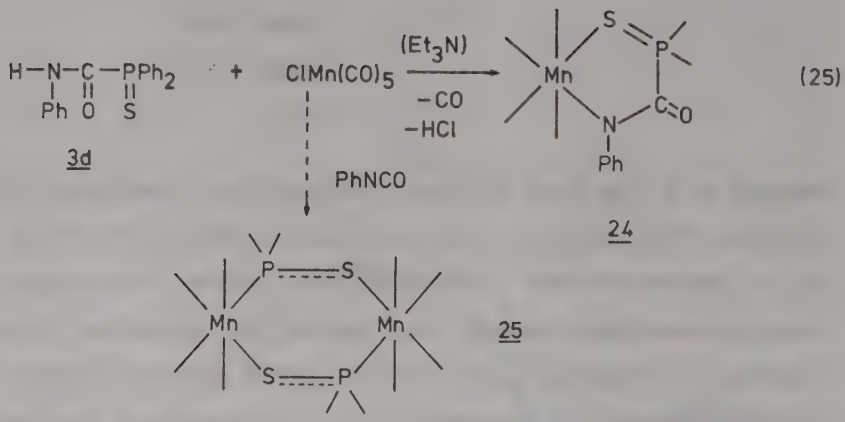
23a: R=Ph

23b: R=Me

Während sich 23a durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Elution mit THF) reinigen läßt, kann man die Methylverbindung 23b nur im Gemisch mit dem einzähnig koordinierten, halogenhaltigen Tetracarbonylkomplex cis-$ClMn(CO)_4[Ph_2PC(O)NHMe]$ IR-spektroskopisch nachweisen. Der Versuch, beide Produkte säulenchromatographisch zu trennen, führt zur Zersetzung. Die Überlegenheit der Silylmethode zeigt sich ganz klar darin, daß die Darstellung von 23a,b aus den freien Liganden 2d,e mit Basezusatz nicht gelingt. Man erhält Gemische der oben genannten

Zusammensetzung. Als Nebenprodukt entsteht dabei durch Isocyanat-Eliminierung der cis-Tetracarbonylkomplex $(CO)_4Mn[Ph_2PH]Cl$, der von Treichel et al.[131] nach einer anderen Methode dargestellt wurde. Auch die Erhöhung der Reaktionstemperatur bewirkt keine bevorzugte Bildung der Chelatkomplexe 23a,b auf Kosten der einzähnig koordinierten Komplexe.

Bei der Umsetzung von Pentacarbonylmanganchlorid mit dem Carbamoylphosphinsulfid 3d erhält man nach Triethylamin-Zugabe ein chromatographisch trennbares Gemisch. Die erste Phase enthält den Tetracarbonylkomplex 24 mit S,N-Koordination, die zweite Phase eine CO_4-Stufe mit der Thiophosphoryl-Gruppierung ($Ph_2P{=}S$-). Es handelt sich dabei nach analytischen und spektroskopischen Daten um den dimeren Komplex $[\mu\text{-}Ph_2PS\text{-}Mn(CO)_4]_2$ der von Lindner et al. nach einer anderen Methode dargestellt wurde[132].



Wie osmometrische Molmassebestimmungen zeigen, erfolgt in Lösung eine teilweise Dissoziation von 25. Die dabei entstehenden unterkoordinierten Spezies erfahren eine partielle

Stabilisierung vermutlich dadurch, daß unter Dreiringbildung das freie Elektronenpaar am Schwefel die Koordinationslücke am Metall auffüllt. Auch eine Formulierung als h^2-Ph_2P=S-Komplex ist möglich. In der letzten Zeit ist es gelungen, solche Systeme zu stabilisieren, wie die Darstellung der Molybdän- und Rhodiumkomplexe zeigt[8,133].

7.1.2. Diskussion der IR- und ^{13}C-NMR-Spektren

In den Chelatkomplexen 23a,b erfährt die energiereichste Amidschwingung (vgl. Tab. 20) eine kurzwellige Verschiebung, die in Einklang mit der vorgeschlagenen P,N-Koordination steht (größerer C=O-Bindungsanteil). Die Bandenlage ist mit ähnlichen, N,N-koordinierten Ureido-Komplexen vergleichbar[134,135]. Wie in den P,S-koordinierten Phosphinothioformamid-Komplexen erscheint die zweite Amid-Gerüstschwingung ν_2(PNCO) nur mit sehr geringer Intensität.

Während das ^{13}C=O-Signal in den Spektren der freien Liganden 2d,e (vgl. Tab. 3) und einzähnig koordinierten Komplexe 26a,b im erwarteten Bereich beobachtet wird, ist die Zuordnung im P,N-Chelatkomplex 23a dadurch erschwert, daß nur ein signifikantes Dublett bei δ = 147,5 ppm erscheint. Die chemische Verschiebung liegt gerade im Grenzbereich für das C=O-Signal und C_1-N-Signal der N-Phenylgruppe in tertiären, aromatischen Amiden[91]. Bei einer Messung beobachteten wir ein weiteres, sehr intensitätsschwaches Dublett (δ = 173,4 ppm; J_{PC} = 31 Hz) unterhalb der Erfassungsgrenze, so daß wir keine eindeutige Zuordnung des Carbonylsignals angeben können.

Tab. 20. IR-Gruppenfrequenzen (fest, KBr; in Klammern: Lsg. CCl_4) der Komplexe 23a,b, 24, 25a,b und 26a,b [cm^{-1}]

Verbindung	ν(C-O)	ν_1(PNCO)	ν_2(PNCO)	ν_3(PNCO)
$(CO)_4\overline{MnN(Ph)C(O)PPh_2}$ (23a)	2090 m (2090 st) 2010 sst (2012 sst) 2000 sch 1960 sst (1965 st)	1640 st	1545 s	1250 s
$(CO)_4\overline{MnN(Me)C(O)PPh_2}$ (23b)	2095 m (2100 m) 2010 sst (2012 sst) 1950 sst (1968 st)	1660 m		1265 s
$(CO)_4\overline{MnN(Ph)C(O)P(S)Ph_2}$ (24)	2070 st (2079 st) 2020 st (2017 sst) 2000 sst (2000 sch) 1995 sst (1961 st)	1660 m	1530 m	1240 s

Fortsetzung Tab. 20.

Verbindung	ν(C-O)	ν(N-H)	ν_1(PNCO)	ν_2(PNCO)	ν_3(PNCO)
$(CO)_4MnCl[PPh_2C(O)NHPh]$ (26a)	2105 st (2097 st) 2036 sst (2033 st) 2016 sst (2015 sst) 1980 sst (1997 st)	3240 s	1678 st	1540 m	1240 m
$(CO)_4MnCl[PPh_2C(O)NHMe]$ (26b)	2092 st (2095 st) 2030 sst (2032 st) 2008 sst (2013 sst) 1988 sst (1978 st) 1972 sst	3245 m	1675 sst	1530 m	1225 m
$(CO)_4MnBr[PPh_2C(O)NHPh]$ (27a)	2106 st (2094 st) 2040 st (2031 st) 2012 sst (2013 sst) 1982 sst (1982 st)	3240 s	1680 st	1540 st	1240 m
$(CO)_4MnBr[PPh_2C(O)NHMe]$ (27b)	2090 st (2094 st) 2030 sst (2030 st) 2010 st (2012 sst) 1990 sst (1980 st) 1978 sst	3260 m	1675 sst	1525 m	1222 m

Tab. 21. Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] in den ^{1}H- (Lsg. $CDCl_3$, int. Standard TMS), ^{13}C-{^{1}H}- (Lsg. $CDCl_3$, int. Standard TMS) und ^{31}P-{^{1}H}-NMR-Spektren (Lsg. CH_2Cl_2, ext. Standard 85 % H_3PO_4 / D_2O) von 23a, 26a,b und 27a,b

	^{1}H-NMR	^{13}C-NMR		^{31}P-NMR
	δ(CH_3N)	δ(C=O)	δ(C_1, N-Ph)	δ
23a		147,5 d ?		59,3
		J_{PC} = 24		
26a		167,0 d	137,5 d	42-48
		$^{1}J_{PC}$ = 44	$^{3}J_{PC}$ = 9	
26b	2,88 d			42-48
	$^{3}J_{HH}$ = 4,6			
27a				40-45
27b	2,87 d			
	$^{3}J_{HH}$ = 4,6			

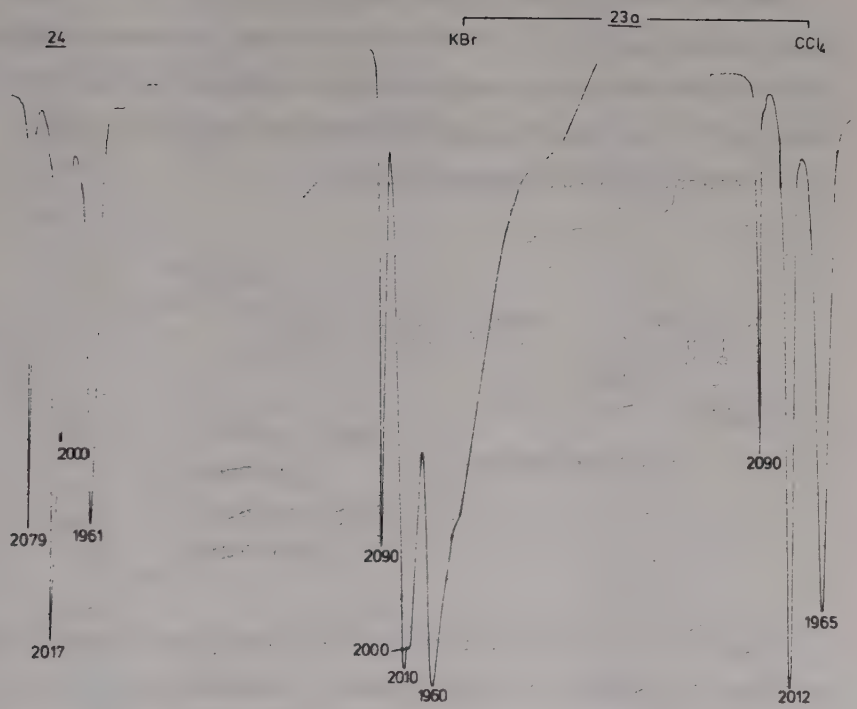
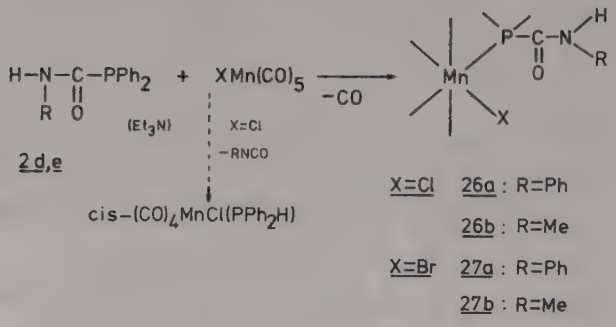


Abb. 22. C-O-Valenzabsorptionen [cm^{-1}] in den IR-Spektren von $(CO)_4\overline{MnN(Ph)C(O)PPh_2}$ (23a) (fest, KBr; Lsg. CCl_4) und $(CO)_4\overline{MnN(Ph)C(O)P(S)Ph_2}$ (24) (Lsg. CCl_4)

7.2. cis-Tetracarbonylmanganhalogenid-Komplexe mit Carbamoylphosphin-Liganden

7.2.1. Darstellung und Eigenschaften

Bei der Reaktion der freien Formamide 2d,e mit Pentacarbonylmanganhalogeniden in benzolischer Lösung entstehen sowohl bei Raumtemperatur als auch unter energischeren Bedingungen (40 - 50°C) die cis-Tetracarbonylkomplexe 26a,b und 27a,b mit einzähnig koordinierten Liganden.



(26)

Erhitzt man die isolierten Komplexe 26a,b und 27a,b in Benzol unter Rückfluß (8 - 10 Stunden), entstehen nicht die erwarteten Tricarbonylkomplexe (vgl. Abschn. 4.), sondern Zersetzungsprodukte mit ein oder zwei CO-Gruppen. Der Ligand läßt sich dabei in Form von Cyanursäure isolieren.

7.2.2. Diskussion der spektroskopischen Daten

Bei den einzähnig koordinierten Phosphinoformamid-Komplexen 26a,b und 27a,b sind die vier Carbonylabsorptionen im Fest-

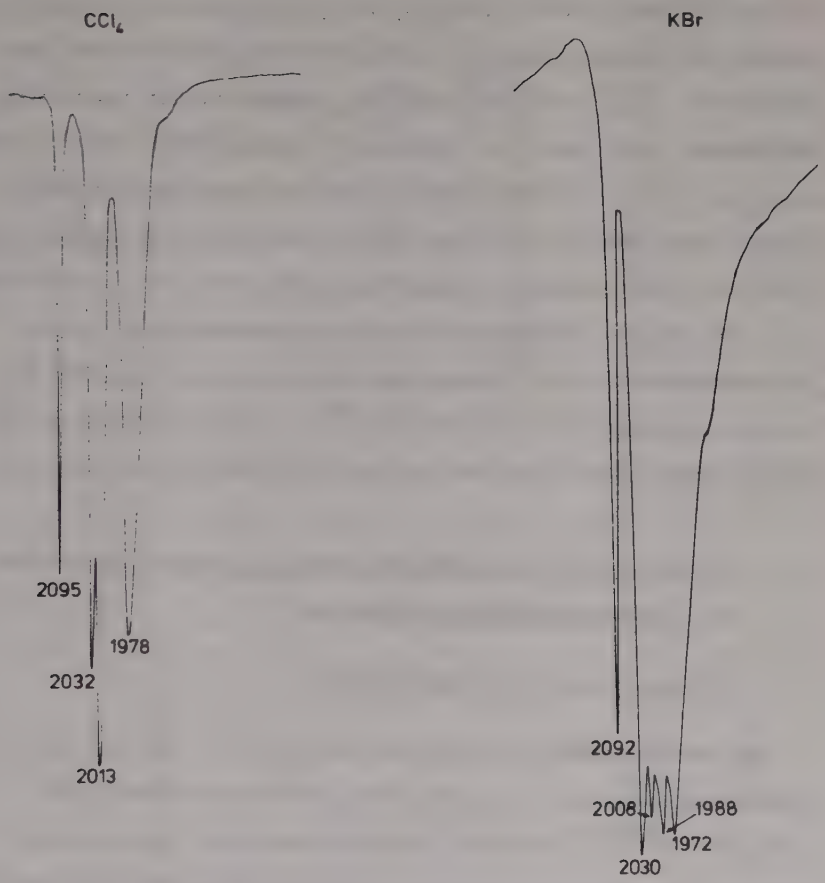


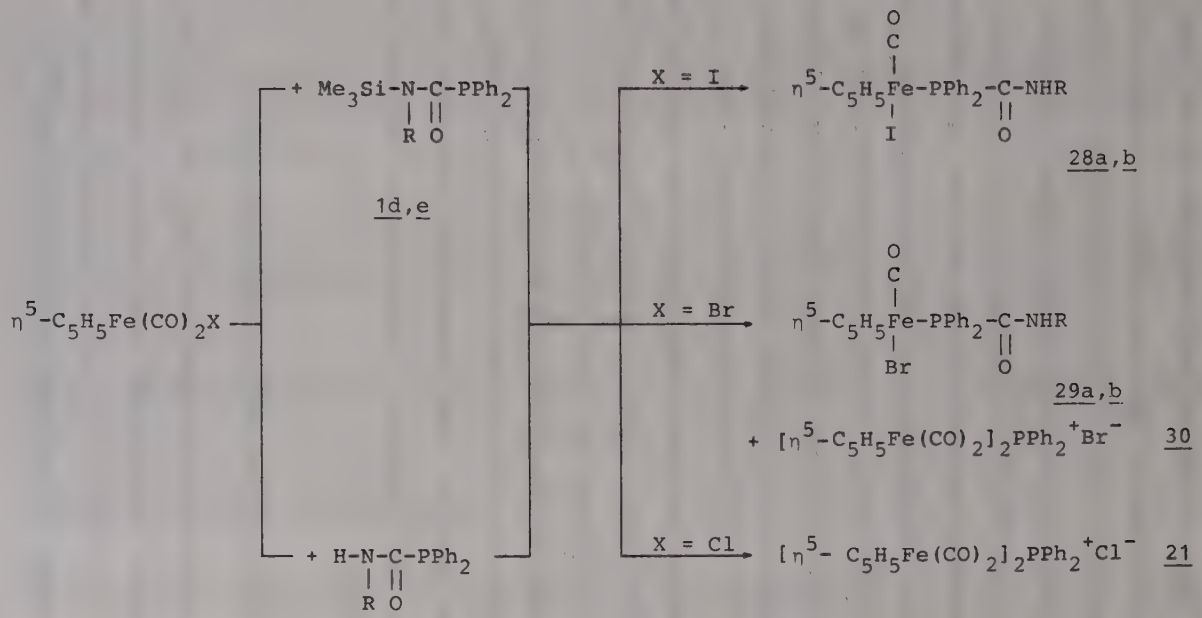
Abb. 23. C-O-Valenzabsorptionen [cm^{-1}] im IR-Spektrum von $(CO)_4MnCl[Ph_2PC(O)NHMe]$ (26b) (fest, KBr; Lsg. CCl_4)

körperspektrum infolge der niedrigen Symmetrie häufig noch weiter aufgespalten (vgl. Tab. 20 und Abb. 23). Auffällig ist die sehr kurzwellige Lage der ν_1 (PNCO)-Bande bei 1670 - 1690 cm^{-1}. In den ^{1}H-NMR-Spektren von 26b und 27b erscheint die Methylgruppe als Dublett bei δ = 2,88 ppm durch Kopplung mit dem NH-Proton ($^3J_{HH}$ = 4,6 Hz). Die $^4J_{PH}$-Kopplung ist nicht mehr aufgelöst (vgl. Tab. 21). Aus den ^{31}P-chemischen Verschiebungen bei δ = 40 - 48 ppm erkennt man die Koordination des Liganden über das Phosphoratom. Der P-koordinierte Komplex 26a zeichnet sich durch eine Hochfeldverschiebung des C=O-Signals (δ = 167,0 ppm) gegenüber dem freien Liganden aus. Da die C=O-Resonanzen von offenkettigen und cyclischen Amiden sehr stark variieren (vgl. hierzu Lit.[91]), ist es schwierig, aus den wenigen Daten eine befriedigende Erklärung herzuleiten.

7.3. h^5-Cyclopentadienyleisenmonocarbonylhalogenid-Komplexe mit Carbamolylphosphin-Liganden

7.3.1. Darstellung und Eigenschaften

Wie von Molybdän und Wolfram bekannt ist, gelingt die Chelatisierung von Cyclopentadienyl-Metallverbindungen schlechter[48,49]. Mit den üblichen Methoden ist es nicht möglich, zweizähnig koordinierte Carbonylkomplexe zu erhalten. Es dominiert die CO-Substitution und Bildung des einzähnig koordinierten Phosphin-Komplexes. Bei der Reaktion von Cyclo-



X = I

28a: R = Ph

28b: R = Me

X = Br

29a: R = Ph

29b: R = Me

pentadienyleisendicarbonyl-iodid mit den N-silylierten Formamid-Liganden entsteht ein Gemisch, aus dem sich nur die Iodokomplexe 28a,b in reiner Form isolieren lassen. Geht man von den freien Formamiden 2d,e aus, erhält man unter CO-Substitution ebenfalls 28a,b in sehr guter Ausbeute. Die Umsetzung mit Cyclopentadienyleisendicarbonyl-bromid führt zur Bildung der entsprechenden Bromo-Komplexe 29a,b in geringerer Ausbeute. Bei Anwesenheit von Triethylamin entsteht neben dem Bromo-Komplex das Diferriophosphonium-bromid $[CpFe(CO)_2]_2PPh_2^+Br^-$ (30). Setzt man $CpFe(CO)_2Cl$ mit dem N-Silylformamid 1d um, so erfolgt wie beim analogen Thioamid quantitative Eliminierung des Heteroallens und Bildung des Diferriophosphonium-chlorids[126,127]. Carbamoylphosphinsulfide reagieren bei Raumtemperatur nicht mit $CpFe(CO)_2Cl$; bei erhöhter Temperatur tritt Zersetzung ein. Der erwartete η^2-Phosphinsulfid-Komplex ist also auf diesem Weg nicht zugänglich.

Die Komplexe 28a,b und 29a,b sind grün gefärbte, amorphe Verbindungen, die sich in den üblichen polaren organischen Solventien sehr gut lösen. Massenspektroskopische Untersuchungen (Felddesorption) bestätigen die monomere Struktur der Komplexe.

7.3.2. Diskussion der spektroskopischen Daten

Die Carbamoylphosphin-Komplexe 28a,b und 29a,b zeigen im IR-Spektrum erwartungsgemäß eine intensive Absorption um 1950 cm^{-1} (vgl. Tab. 22), also im gleichen Bereich wie die entsprechenden Thiocarbamoylphosphin-Komplexe[122]. Im mittle-

Tab. 22. IR-Gruppenfrequenzen (fest, KBr; in Klammern: Lsg. CCl_4) der Komplexe 28a,b und 29a,b [cm^{-1}]

Verbindung	ν(C-O)	ν(N-H)	ν_1(PNCO)	ν_2(PNCO)	ν_3(PNCO)
$CpFe(CO)I[PPh_2C(O)NHPh]$ (28a)	1950 sst (1971 sst)	3230 m	1665 st	1533 st	1245 m
$CpFe(CO)I[PPh_2C(O)NHMe]$ (28b)	1940 sst (1967 sst)	3270 m	1652 sst	1515 m	1228 m
$CpFe(CO)Br[PPh_2C(O)NHPh]$ (29a)	1970 sst (1975 sst)	3220 m	1660 st	1538 st	1242 m
$CpFe(CO)Br[PPh_2C(O)NHMe]$ (29b)	1940 sst (1974 sst)	3270 m	1645 st	1520 m	1225 m

Tab. 23. Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] in den ^{1}H- (Lsg. $CDCl_3$, int. Standard TMS) und ^{31}P-{^{1}H}-NMR-Spektren (Lsg. CH_2Cl_2, ext. Standard 85 % H_3PO_4 / D_2O) von 28a,b und 29a,b

	^{1}H-NMR		^{31}P-NMR
	δ(CH_3N)	δ(C_5H_5)	δ
28a		4,53 d $^4J_{PH}$ = 1,3	72,5
28b	2,82 d $^3J_{HH}$ = 4,9	4,49 d $^4J_{PH}$ = 1,2	70
29a		4,50 d $^4J_{PH}$ = 1,3	
29b	2,80 d $^3J_{HH}$ = 4,8	4,46 s	

ren IR-Bereich sind die charakteristischen Gerüstschwingungen des Liganden gut zu identifizieren. Die Frequenzlage stimmt mit den Mangankomplexen 26a,b und 27a,b überein. Ebenso erscheinen im ^{1}H-NMR-Spektrum die Methylsignale von 28b und 29b nur als Dubletts ($^{4}J_{PH}$ < 0,5 Hz) (vgl. Tab. 23). Die Ring-Phosphor-Kopplungskonstante beträgt 1,2 Hz. Aus unbekannten Gründen entfällt die Dublettaufspaltung im Spektrum von 29b. Die ^{31}P-Signale liegen bei δ = 70 - 80 ppm und entsprechen den Thioamid-Komplexen gleicher Zusammensetzung.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

1. Allgemeine Vorbemerkungen

1.1. Arbeitsmethodik

Alle Arbeitsschritte mit Ausnahme der Hydrolyse der N-silylierten (Thio)formamide und der Darstellung der (Thio)carbamoylphosphinsulfide und -oxide erfolgten unter Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden getrocknet und N_2-gesättigt. Bei den Versuchen, die absolut wasserfreies Medium erfordern, wurde das Lösungsmittel frisch über $LiAlH_4$ destilliert. Für die chromatographischen Trennungen verwendeten wir ausgeheiztes Kieselgel (Merck, 0,06-0,2 mm).

1.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die N-silylierten (Thio)formamide 1a-e erhält man durch Insertion von RNCX (X = S, O; R = Ph, Me, Et) in Trimethylsilyldiphenylphosphin in n-Hexan-Lösung (Rückfluß, 5 h)[41]; die freien (Thio)carbamoylphosphine 2a-f wurden durch Hydrolyse der N-silylierten (Thio)formamide in Methanol (Rückfluß, 30 Min.)[51,59] oder alternativ aus $HPPh_2$ und Iso(thio)cyanat[28,60,61] gewonnen. Bei der Umsetzung mit Methylisocyanat ist die Zugabe von Triethylamin erforderlich[59]. Die N-Ethylderivate sind oxidationsempfindlich und müssen unter Schutzgas gehandhabt werden.

Die (Thio)carbamoylphosphinsulfide 3a-e wurden nach Literaturvorschriften[29] aus (Thio)carbamoylphosphinen und Schwefel oder aus $HP(S)Ph_2$[62] und Iso(thio)cyanat dargestellt und aus Methanol oder Ethanol umkristallisiert. Zur Darstellung der Ethylverbindung 3c setzt man Diphenylphosphinsulfid mit Ethylisocyanat unter Zusatz von Triethylamin um.

Die analogen (Thio)carbamoylphosphinoxide 4a-e erhält man aus Diphenylphosphinoxid[63] und Iso(thio)cyanat unter Zusatz von einigen Tropfen Triethylamin. Umkristallisieren aus Methanol oder Methanol/Ethanol (1:1) liefert reine, kristalline Produkte.

Dimangan- und Dirheniumdekacarbonyl wurden nach bekannten Hochdrucksyntheseverfahren dargestellt und durch Sublimation gereinigt[136-138]. Die Metallcarbonylhalogenide $XM(CO)_5$ (X = Cl, Br; M = Mn, Re) sind aus $M_2(CO)_{10}$ und Cl_2 (bei 0°C) bzw. Br_2 (bei 60°C) in CCl_4 erhältlich[139]. Durch Erhitzen von $ClMn(CO)_5$ und $BrRe(CO)_5$ in hochsiedendem Petrolether gelangt man unter CO-Eliminierung zu den zweikernigen Halogeniden $[ClMn(CO)_4]_2$ und $[BrRe(CO)_4]_2$[140]. Die Cyclopentadienyleisendicarbonylhalogenide $CpFe(CO)_2X$ (X = Cl, Br, I) wurden aus käuflich erworbenem $[CpFe(CO)_2]_2$ synthetisiert[141-144]. In der Tab. 24 sind die physikalischen Daten der Liganden 1a-d, 2a-f, 3a-e und 4a-e angegeben.

Tab. 24. Schmelzpunkt und Molmasse (massenspektr.) der Liganden 1a-d, 2a-f, 3a-e und 4a-e

Verbindung	Schmp. [°C] (Lit.)	Molmasse Gef.(Ber.)
$Me_3SiN(Ph)C(S)PPh_2$ (1a)	94-96	393 (393,52)
$Me_3SiN(Me)C(S)PPh_2$ (1b)	51-53	331 (331,48)
$Me_3SiN(Et)C(S)PPh_2$ (1c)	60-62	345 (345,80)
$Me_3SiN(Ph)C(O)PPh_2$ (1d)	52-54	377 (377,50)
$HN(Ph)C(S)PPh_2$ (2a)	107-109 (119)[28]	321 (321,38)
$HN(Me)C(S)PPh_2$ (2b)	118-120 (132,5)[29]	259 (259,31)
$HN(Et)C(S)PPh_2$ (2c)	88-90 (167,5)[29]	273 (273,32)
$HN(Ph)C(O)PPh_2$ (2d)	138-139 (139)[60]	305 (305;32)
$HN(Me)C(O)PPh_2$ (2e)	90-92	243 (243,24)
$HN(t\text{-}Bu)C(O)PPh_2$ (2f)	94-96	285 (285,33)
$HN(Ph)C(S)P(S)Ph_2$ (3a)	124-125 (126-128)[35]	353 (353,44)
$HN(Me)C(S)P(S)Ph_2$ (3b)	96-97 (98-100)[35]	291 (291,37)
$HN(Et)C(S)P(S)Ph_2$ (3c)	72-73	305 (305,40)
$HN(Ph)C(O)P(S)Ph_2$ (3d)	127-129	337 (337,38)
$HN(Me)C(O)P(S)Ph_2$ (3e)	92-94	275 (275,30)
$HN(Ph)C(S)P(O)Ph_2$ (4a)	160-161 (163-164)[35]	337 (337,38)
$HN(Me)C(S)P(O)Ph_2$ (4b)	188-189 (190-191)[35]	275 (275,30)
$HN(Et)C(S)P(O)Ph_2$ (4c)	157-158	289 (289,33)
$HN(Ph)C(O)P(O)Ph_2$ (4d)	159-161 (161-162)[33]	321 (321,31)
$HN(Me)C(O)P(O)Ph_2$ (4e)	198-200	259 (259,24)

1.3. Bemerkungen zu den Analysen

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden mit einem vollautomatischen Elementaranalysegerät der Fa. Carlo Erba, Modell 1104, bestimmt.

Zur Ermittlung der Schwefel- und Halogenwerte wird die Probe nach Schöniger[145] aufgeschlossen. Chlorid und Bromid titriert man mit Quecksilberperchlorat gegen Diphenylcarbazon[146]; für die Schwefelbestimmung wurde Bariumperchlorat als Titrant (Indikator: Thorin) verwendet[147].

Die Molmassebestimmungen wurden mit einem Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer durchgeführt.

1.4. Bemerkungen zu den Messungen

IR-Spektren: IR 12 Beckman-Spektralphotometer und IFS-114 C Fourier-Spektrometer der Fa. Bruker. - ^{1}H-, ^{13}C- und ^{31}P-NMR-Spektren: Bruker WP 80-Multikernspektrometer, Bruker HFX 90-Spektrometer [^{1}H, ^{13}C, ^{31}P] (int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85 proz. H_3PO_4 / D_2O) und JOEL JNM-PS 100-PFT-Spektrometer mit Nicolet-1080 Rechner [^{13}C]. - Massenspektren: Varian MAT 711 A (70 eV, 200°C Quellentemperatur, Direkteinlaß). - Röntgenstrukturbestimmung: Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD 4F-PDP 11/60 der Fa. Enraf-Nonius (Graphitmonochromator, monochromatische Mo-K_α-Strahlung).

2. Darstellung von Tetracarbonylmangan- und -rhenium-Komplexen, $(CO)_4\overline{MSC(NR)PPh_2}$ (M = Mn, Re; R = Ph, Me, Et)

Allgemeine Vorschrift

a) Silylmethode

Zu einer Lösung von 0,5-1,0 g (2-4 mmol) des jeweiligen Carbonylmetallhalogenids in 100 ml THF tropft man langsam unter Rühren die äquimolare Menge N-Silylthioamid 1a-c (in 20 ml THF) zu. Nach vollständiger Umsetzung (4-5 h Reaktionszeit) und Abziehen des Lösungsmittels nimmt man das Rohprodukt in Methylenchlorid auf und reinigt es säulenchromatographisch (Elution mit CH_2Cl_2). Durch Abdampfen des Lösungsmittels erhält man aus dem gelben Eluat die Komplexe 5a-c, die aus CCl_4 umkristallisiert werden.

Analog zu 5a-c werden die entsprechenden Rheniumkomplexe 6a-c dargestellt. Im Gegensatz zu den Mangankomplexen erfolgt die Reinigung des Rohprodukts (Gemisch aus Tetracarbonyl- und Tricarbonylstufe) wegen der geringeren Löslichkeit der Tricarbonylkomplexe durch fraktionierte Umkristallisation aus CH_2Cl_2/n-Hexan (1:1). Die Tetracarbonylkomplexe 6a-c werden aus dem Filtrat isoliert und wie die Mangankomplexe aus CCl_4 umkristallisiert.

b) Aminmethode

Zu einer Lösung von 0,5-0,7 g (2-3 mmol) $ClMn(CO)_5$ in 200 ml Benzol tropft man die äquivalente Menge Thiocarbamoylphosphin, $RHNC(S)PPh_2$ (R =Ph, Me), zusammen mit 2-3 ml Tri-

ethylamin in 20-30 ml Benzol gelöst zu und rührt bei Raumtemperatur 3-4 Stunden. Nach Filtration (D3) und Abziehen des Lösungsmittels erhält man gelbe Rückstände, die säulenchromatographisch gereinigt werden (Elution mit CH_2Cl_2). Nach Umkristallisation aus CCl_4 erhält man 5a,b in analysenreiner Form.

2.1. Tetracarbonyl-(diphenylphosphino-N-phenyl-thioformimidato-P,S)mangan (5a)

a) 1. Aus $ClMn(CO)_5$ und 1a:
Einwaage 0,50 g (2,17 mmol) $ClMn(CO)_5$ und 0,85 g (2,17 mmol) 1a. Ausbeute 0,82 g (78 %). Schmp. 125 - 127°C.

2. Aus $BrMn(CO)_5$ und 1a:
Einwaage 0,40 g (1,45 mmol) $BrMn(CO)_5$ und 0,57 g (1,45 mmol) 1a. Ausbeute 0,37 g (52 %). Schmp. 124 - 126°C.

3. Aus $[ClMn(CO)_4]_2$ und 1a:
Einwaage 0,40 g (0,98 mmol) $[ClMn(CO)_4]_2$ und 0,78 g (1,97 mmol) 1a. Ausbeute 0,23 g (48 %). Schmp. 126 - 128°C.

b) Aus $ClMn(CO)_5$ und 2a:
Einwaage 0,50 g (2,17 mmol) $ClMn(CO)_5$ und 0,70 g (2,17 mmol) 2a. Ausbeute 0,66 g (63 %). Schmp. 125 - 128°C.

$C_{23}H_{15}MnNO_4PS$ (487,35)

Ber.	C 56,68	H 3,10	N 2,87	S 6,57
a) Gef.	C 57,10	H 3,79	N 2,77	S 6,46
b) Gef.	C 56,95	H 3,27	N 2,68	S 6,50

Molmasse 487 (massenspektr.), 485 (osmometr. in $CHCl_3$).

2.2. Tetracarbonyl-(diphenylphosphino-N-methyl-thioformimidato-P,S)mangan (5b)

a) 1. Aus $ClMn(CO)_5$ und 1b:

Einwaage 0,84 g (3,65 mmol) $ClMn(CO)_5$ und 1,20 g (3,65 mmol) 1b. Ausbeute 1,35 g (87 %). Schmp. 97 - 99°C.

2. Aus $BrMn(CO)_5$ und 1b:

Einwaage 0,40 g (1,45 mmol) $BrMn(CO)_5$ und 0,48 g (1,45 mmol) 1b. Ausbeute 0,37 g (60 %). Schmp. 96 - 98°C.

b) Aus $ClMn(CO)_5$ und 2b:

Einwaage 0,65 g (2,82 mmol) $ClMn(CO)_5$ und 0,73 g (2,82 mmol) 2b. Ausbeute 0,93 g (78 %). Schmp. 97 - 100°C.

$C_{18}H_{13}MnNO_4PS$ (425,28)

Ber.	C 50,83	H 3,08	N 3,29	S 7,53
a) Gef.	C 50,85	H 3,05	N 3,24	S 7,77
b) Gef.	C 50,98	H 3,18	N 3,17	S 7,45

Molmasse 425 (massenspektr.), 409 (osmometr. in $CHCl_3$)

2.3. Tetracarbonyl-(diphenylphosphino-N-ethyl-thioformimidato-P,S)mangan (5c)

Einwaage 0,50 g (2,17 mmol) $ClMn(CO)_5$ und 0,76 g (2,17 mmol) 1c. Ausbeute 0,64 g (66 %). Schmp. 60 - 62°C.

$C_{19}H_{15}MnNO_4PS$ (439,30)

Ber.	C 51,94	H 3,44	N 3,18	S 7,30
Gef.	C 52,19	H 3,53	N 3,11	S 7,61

2.4. Tetracarbonyl-(diphenylphosphino-N-phenyl-thioformimidato-P,S)rhenium (6a)

Einwaage 0,49 g (1,38 mmol) $ClRe(CO)_5$ und 0,54 g (1,38 mmol) 1a. Ausbeute 0,48 g (56 %). Schmp. 140 - 142°C.

$C_{23}H_{15}ReNO_4PS$ (618,61)

Ber. C 44,65 H 2,44 N 2,26 S 5,18

Gef. C 44,82 H 2,61 N 2,24 S 5,37

Molmasse 619 (massenspektr., bez. auf ^{187}Re)

2.5. Tetracarbonyl-(diphenylphosphino-N-methyl-thioformimidato-P,S)rhenium (6b)

Einwaage 0,62 g (1,71 mmol) $ClRe(CO)_5$ und 0,57 g (1,71 mmol) 1b. Ausbeute 0,58 g (61 %). Schmp. 96 - 98°C.

$C_{18}H_{13}ReNO_4PS$ (556,54)

Ber. C 38,84 H 2,35 N 2,51 S 5,76

Gef. C 38,77 H 2,53 N 2,42 S 5,97

Molmasse 557 (massenspektr., bez. auf ^{187}Re)

2.6. Tetracarbonyl-(diphenylphosphino-N-ethyl-thioformimidato-P,S)rhenium (6c)

Einwaage 1,05 g (3,0 mmol) $ClRe(CO)_5$ und 1,10 g (3,0 mmol) 1c. Ausbeute 0,89 g (52 %). Schmp. 68 - 69°C. Aus der Lösung läßt sich durch Zugabe von Petrolether in 22 % Ausbeute die Tricarbonylstufe 10c isolieren.

$C_{19}H_{15}ReNO_4PS$ (570,57)

Ber. C 40,00 H 2,65 N 2,45 S 5,62

Gef. C 40,40 H 2,77 N 2,51 S 5,46

Molmasse 571 (massenspektr., bez. auf ^{187}Re)

3. Alkylierung der Tetracarbonylmangan-Komplexe zu Tricarbonyliodo-Komplexen, $(CO)_3\overline{Mn(I)S(Me)C(NR)PPh_2}$ (R = Ph, Me)

Zu einer Lösung von 1-2 mmol Tetracarbonylkomplex 5a,b in 60 ml Aceton tropft man die dreifache Menge CH_3I zu und erhitzt 6-8 h unter Rückfluß. Nach Abziehen des Solvens i. Vak. verbleiben ölige Rückstände, aus denen die S-Methylkomplexe 7a,b durch Umkristallisation in CH_2Cl_2/Petrolether (60-90) als orange Kristalle in analysenreiner Form erhalten werden.

3.1. fac-Tricarbonyl-[diphenylphosphino-N-phenyl-(S-methyl)-thioformimid-P,S]-iodomangan (7a)

Einwaage 0,80 g (1,64 mmol) 5a. Ausbeute 0,64 g (65 %). Schmp. 165 - 168°C (u. Zers.).

$C_{23}H_{18}IMnNO_3PS$ (601,28)

Ber. C 45,94 H 3,02 N 2,33 S 5,33 I 21,10

Gef. C 45,58 H 2,86 N 2,30 S 5,58 I 20,90

Molmasse 601 (MS, Felddesorption, 8 kV; bez. auf ^{127}I)

3.2. fac-Tricarbonyl-[diphenylphosphino-N-methyl-(S-methyl)-thioformimid-P,S]-iodomangan (7b)

Einwaage 0,50 g (1,22 mmol) 5b. Ausbeute 0,40 g (64 %). Schmp. 155 - 158°C (u. Zers.).

$C_{18}H_{16}IMnNO_3PS$ (539,21)

Ber. C 40,10 H 3,00 N 2,60 S 5,95 I 23,53

Gef. C 40,05 H 3,30 N 2,55 S 6,17 I 23,29

Molmasse 539 (MS, Felddesorption, 8 kV; bez. auf ^{127}I)

4. Darstellung von Tricarbonylmangan-und -rhenium-Komplexen, $(CO)_3MXL$ (M = Mn, Re; X = Cl, Br), mit Thioformamid-Liganden (L)

4.1. N-Phenyl-tricarbonylkomplexe, $(CO)_3MX[Ph_2PC(S)NHPh]$ 8a-d

Allgemeine Vorschrift

Zu einer Lösung von 0,5-1,5 g (2-7 mmol) Carbonylmetallhalogenid in 80-150 ml THF läßt man die äquimolare Menge des N-Silylthioamids 1a bzw. freien Thioamids 2a in 20 ml THF zutropfen. Die rote bzw. orange Lösung wird 6-9 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein Gemisch aus Tricarbonyl- und Tetracarbonylstufe. Durch Lösen in CH_2Cl_2 und Zusatz von Petrolether (30-50) lassen sich die Tricarbonylkomplexe 8a-d bei -30°C kristallin erhalten. Der Komplex 8a läßt sich dabei aus dem Gemisch nicht in reiner Form isolieren.

4.1.1. fac-Bromo-tricarbonyl(diphenylphosphino-N-phenyl-thioformamid-P,S)mangan (8b)

a) Aus $BrMn(CO)_5$ und 1a bei Anwesenheit von Wasser (2-4 Tropfen): Einwaage 1,36 g (4,9 mmol) $BrMn(CO)_5$ und 1,92 g (4,9 mmol) 1b (Reaktionszeit 8 h). Ausbeute 1,19 g (45 %). Schmp. 155 - 158°C. Die Tetracarbonylstufe 5a läßt sich nicht in reiner Form isolieren.

b) Aus $BrMn(CO)_5$ und 2b: Einwaage 0,39 g (1,41 mmol) $BrMn(CO)_5$ und 0,45 g (1,41 mmol) 2b. Ausbeute 0,49 g (65 %). Schmp. 154 - 156°C.

$C_{22}H_{16}BrMnNO_3PS$ (540,26)

	Ber.	C 48,92	H 2,98	N 2,59	S 5,93	Br 14,79
a)	Gef.	C 48,64	H 2,95	N 2,56	S 6,50	Br 14,69
b)	Gef.	C 48,76	H 2,87	N 2,48	S 6,75	Br 14,70

Molmasse 532 (osmometr. in CH_2Cl_2)

4.1.2. fac-Tricarbonyl-chloro(diphenylphosphino-N-phenyl-thioformamid-P,S)rhenium (8c)

Aus $ClRe(CO)_5$ und 1a bei Anwesenheit von Wasser: Einwaage 0,39 g (1,07 mmol) $ClRe(CO)_5$ und 0,42 g (1,07 mmol) 1a. Ausbeute 0,40 g (60 %). Schmp. 198 - 202°C (u. Zers.). Aus der Lösung läßt sich die Tetracarbonylstufe 6a nicht isolieren.

$C_{22}H_{16}ClReNO_3PS$ (627,06)

Ber.	C 42,14	H 2,25	N 2,23	S 5,11	Cl 5,65
Gef.	C 41,76	H 2,42	N 2,14	S 6,15	Cl 5,98

4.1.3. fac-Bromo-tricarbonyl(diphenylphosphino-N-phenyl-thioformamid-P,S)rhenium (8d)

a) Aus $[BrRe(CO)_4]_2$ und 1a bei Zugabe von Wasser (2-4 Tropfen): Einwaage 0,50 g (0,6 mmol) $[BrRe(CO)_4]_2$ und 0,47 g (1,2 mmol) 1a. Ausbeute 0,275 g (68 %). Schmp. 205 - 207°C (u. Zers.).

b) Aus $BrRe(CO)_5$ und 2a: Einwaage 0,5 g (1,25 mmol) $BrRe(CO)_5$ und 0,4 g (1,25 mmol) 2a. Ausbeute 0,64 g (76 %). Schmp. 204 - 206°C (u. Zers.).

$C_{22}H_{16}BrReNO_3PS$ (671,52)

Ber.	C 39,35	H 2,40	N 2,08	S 4,77	Br 11,90
Gef.	C 40,18	H 2,39	N 2,13	S 5,89	Br 12,58

4.2. N-Methyl- und N-Ethyl-tricarbonylkomplexe, $(CO)_3MX[Ph_2PC(S)NHR]$ (R = Me, Et)

Allgemeine Vorschrift

Zu einer Lösung von 0,3 - 1,0 g (1,3 - 4,3 mmol) Pentacarbonylmetallhalogenid in 80 - 100 ml THF tropft man langsam die äquimolare Menge Thioamid in 20 ml THF gelöst zu. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt aus CH_2Cl_2 bei -30°C (9a,b) bzw. Raumtemperatur (9c,d) umkristallisiert. Die N-Ethylkomplexe 10a,b fallen dabei als CH_2Cl_2-Solvate an.

4.2.1. fac-Tricarbonyl-chloro(diphenylphosphino-N-methyl-thioformamid-P,S)mangan (9a)

Einwaage 0,40 g (1,73 mmol) $ClMn(CO)_5$ und 0,49 g (1,73 mmol) 2b. Reaktionszeit 2 h bei 40 - 50°C. Ausbeute 0,53 g (70 %). Schmp. 148 - 150°C (u. Zers.).

$C_{17}H_{14}ClMnNO_3PS$ (433,73)

Ber. C 47,07 H 3,25 N 3,22 S 7,39 Cl 8,17

Gef. C 47,05 H 3,28 N 3,13 S 8,00 Cl 9,36

4.2.2. fac-Bromo-tricarbonyl(diphenylphosphino-N-methyl-thioformamid-P,S)mangan (9b)

a) Aus $BrMn(CO)_5$ und 2b: Einwaage 1,00 g (3,63 mmol) $BrMn(CO)_5$ und 0,94 g (3,63 mmol) 2b. Reaktionszeit 4 h bei 40 - 50°C. Ausbeute 1,3 g (76 %). Schmp. 158 - 160°C (u. Zers.).

b) Aus $BrMn(CO)_5$ und 1b bei Zugabe von einigen Tropfen Wasser: Einwaage 0,45 g (1,63 mmol) $BrMn(CO)_5$ und 0,54 g (1,63 mmol) 1b. Reaktionszeit 5 h bei 40 - 50°C. Ausbeute 0,45 g (58 %). Schmp. 157 - 159°C (u. Zers.).

$C_{17}H_{14}BrMnNO_3PS$ (478,19)

Ber. C 42,70 H 2,95 N 2,92 S 6,70 Br 16,71

Gef. C 43,09 H 3,10 N 2,97 S 6,52 Br 17,94

Molmasse 498 (osmometr. in CH_2Cl_2)

4.2.3. fac-Tricarbonyl-chloro(diphenylphosphino-N-methyl-thioformamid-P,S)rhenium (9c)

Einwaage 0,32 g (0,8 mmol) $ClRe(CO)_5$ und 0,21 g (0,8 mmol) 2b. Reaktionszeit 4 h bei 66°C. Ausbeute 0,38 g (84 %). Schmp. 205 - 208°C (u. Zers.).

$C_{17}H_{14}ClReNO_3PS$ (564,99)

Ber.	C 36,14	H 2,50	N 2,47	S 5,67	Cl 6,27
Gef.	C 35,95	H 2,59	N 2,44	S 6,75	Cl 6,60

4.2.4. fac-Bromo-tricarbonyl(diphenylphosphino-N-methyl-thioformamid-P,S)rhenium (9d)

Einwaage 0,50 g (1,22 mmol) $BrRe(CO)_5$ und 0,32 g (1,22 mmol) 2b. Reaktionszeit 9 h bei 66°C. Ausbeute 0,59 g (79 %). Schmp. 210 - 214°C (u. Zers.).

$C_{17}H_{14}BrReNO_3PS$ (609,45)

Ber.	C 33,50	H 2,31	N 2,29	S 5,26	Br 13,11
Gef.	C 33,84	H 2,44	N 2,22	S 5,17	Br 13,47

4.2.5. fac-Tricarbonyl-chloro(diphenylphosphino-N-ethyl-thioformamid-P,S)mangan (10a)

Einwaage 0,50 g (2,18 mmol) $ClMn(CO)_5$ und 0,60 g (2,18 mmol) 2c. Reaktionszeit 8 h bei 50 - 60°C. Ausbeute 0,85 g (79 %). Nach Umkristallisieren aus CH_2Cl_2/Petrolether (60-90) fällt 10a in Form eines CH_2Cl_2-Solvats an. Fünfstündiges Erhitzen

der kristallinen Verbindung i. Vak. führt nicht zum Verdampfen des koordinierten Methylenchlorids.

4.2.6. fac-Bromo-tricarbonyl(diphenylphosphino-N-ethylthioformamid-P,S)mangan (10b)

Einwaage 1,17 g (4,25 mmol) $BrMn(CO)_5$ und 1,16 g (4,25 mmol) 2c. Reaktionszeit 10 h bei 50 - 60°C. Analog wie oben erhält man nach Umkristallisation 10b nur als Methylenchlorid-Solvat.

4.2.7. fac-Tricarbonyl-chloro(diphenylphosphino-N-ethylthioformamid-P,S)rhenium (10c)

Einwaage vgl. 2.6.
Ausbeute 0,40 g (22 %). Schmp. 178 - 182°C (u. Zers.).

$C_{18}H_{16}ClNO_3PReS$ (597,02)

Ber.	C 37,33	H 2,78	N 2,41	S 5,53	Cl 6,12
Gef.	C 36,81	H 2,30	N 2,27	S 5,27	Cl 6,53

5. Umsetzung von Pentacarbonylmetallchloriden mit Thiocarbamoylphosphinsulfiden und -oxiden

5.1. Einkernige Tetracarbonylmangan- und -rheniumkomplexe, $(CO)_4\overline{MSC(NR)P(S)}Ph_2$ (M = Mn, Re; R = Ph, Me, Et)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Mangankomplexe 11a-c:
0,5 - 0,8 g (2 - 3,5 mmol) $ClMn(CO)_5$ werden in 200 - 250 ml Benzol bis zum Entstehen einer klaren Lösung gerührt. Dazu

tropft man langsam die äquimolare Menge der Liganden 3a-c in 25 - 30 ml Benzol. Nach einer Stunde gibt man ca. 2 ml Triethylamin zu und rührt bei Raumtemperatur weitere 3 - 5 h. Der Reaktionsablauf wurde IR-spektroskopisch (CO-Bereich, Lsg. CCl_4) verfolgt. Nach dem Filtrieren (D3) und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man einen gelben Rückstand, der säulenchromatographisch gereinigt (Elution mit CH_2Cl_2) und aus n-Hexan umkristallisiert wird. Der Ethylkomplex 11c fällt als Öl an, das erst nach 2 - 3 Tagen erstarrt. Das IR-Spektrum der frisch hergestellten Verbindung zeigt, daß schon während der Messung zum Teil Dimerisierung erfolgt.

5.1.1. Tetracarbonyl-(diphenylthiophosphoryl-N-phenyl-thioformimidato-S,S')mangan (11a)

Einwaage 0,50 g (2,16 mmol) $ClMn(CO)_5$ und 0,76 g (2,16 mmol) 3a. Ausbeute 0,70 g (63 %). Schmp. 123 - 125°C (u. Zers.).

$C_{23}H_{15}MnNO_4PS_2$ (519,42)

Ber. C 53,18 H 2,91 N 2,69 S 12,34

Gef. C 53,27 H 3,01 N 2,74 S 12,17

Molmasse 539 (osmometr. in $CHCl_3$)

5.1.2. Tetracarbonyl-(diphenylthiophosphoryl-N-methyl-thioformimidato-S,S')mangan (11b)

Einwaage 0,75 g (3,25 mmol) $ClMn(CO)_5$ und 0,95 g (3,25 mmol) 3b. Ausbeute 0,80 g (61 %). Schmp. 132 - 134°C (u. Zers.).

$C_{18}H_{13}MnNO_4PS_2$ (457,35)

Ber. C 47,27 H 2,86 N 3,06 S 14,02

Gef. C 47,87 H 3,12 N 3,12 S 14,19

Molmasse 490 (osmometr. in $CHCl_3$)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Rheniumkomplexe 12a-c: Zu einer Suspension von 0,6 - 0,7 g (1,7 - 2,0 mmol) $ClRe(CO)_5$ in 75 - 100 ml Benzol tropft man langsam die äquivalente Menge 3a-c mit ca. 2 ml Triethylamin in 25 ml Benzol gelöst zu. Da bei Raumtemperatur keine Reaktion stattfindet und unter Rückfluß Zersetzung eintritt, wurde die Temperatur langsam erhöht und der Reaktionsablauf IR-spektroskopisch kontrolliert. Bei 60 - 65°C und 6 h Reaktionszeit erfolgt weitgehende Umsetzung zu einer hellgelben Lösung, die nach Abfiltrieren (D3) des ausgeschiedenen Triethylammonium-chlorids bis zur Trockene eingedampft wird. 12a wird durch Umkristallisieren aus n-Hexan, 12b durch Säulenchromatographie (Elution mit CH_2Cl_2) gereinigt. 12c fällt nach der säulenchromatographischen Trennung im Gemisch mit dem dimeren Komplex an.

5.1.3. Tetracarbonyl-(diphenylthiophosphoryl-N-phenyl-thioformimidato-S,S')rhenium (12a)

Einwaage 0,69 g (1,9 mmol) $ClRe(CO)_5$ und 0,68 g (1,9 mmol) 3a. Ausbeute 0,54 g (44 %). Schmp. 186 - 188°C (u. Zers.).

$C_{23}H_{15}NO_4PReS_2$ (650,68)

Ber.	C 42,45	H 2,32	N 2,15	S 9,85
Gef.	C 42,81	H 2,43	N 2,18	S 7,99

5.1.4. Tetracarbonyl-(diphenylthiophosphoryl-N-methyl-thioformimidato-S,S')rhenium (12b)

Einwaage 0,60 g (1,66 mmol) $ClRe(CO)_5$ und 0,48 g (1,66 mmol) 3b.

Ausbeute 0,52 g (53 %). Schmp. 164 - 166°C (u. Zers.).

$C_{18}H_{13}NO_4PReS_2$ (588,61)

Ber. C 36,73 H 2,22 N 2,38 S 10,89

Gef. C 36,59 H 2,34 N 2,40 S 10,61

Molmasse 600 (osmometr. in $CHCl_3$)

5.2. Zweikernige Tricarbonylmangan- und -rhenium-Komplexe mit Thiocarbamoylphosphinoxid-Liganden

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der dimeren Mangan- und Rhenium-Komplexe, $[(CO)_3\overline{MSC(NR)P(O)Ph_2}]_2$ (M = Mn, Re; R = Ph, Me, Et)

Zu einer klaren Lösung von 0,4 - 0,5 g (1 - 2 mmol) $ClM(CO)_5$ (M = Mn, Re) in 200 - 250 ml Benzol tropft man langsam die äquimolare Menge der Liganden 4a-c in 30 - 40 ml Benzol zu. Es entstehen gelbe Lösungen, aus denen nach Zugabe von überschüssigem Triethylamin (2 ml) farbloses Triethylammonium-chlorid ausfällt. IR-spektroskopisch beobachtet man die Bildung von Tetracarbonylkomplexen, die sich nicht isolieren lassen, da rasche Dimerisierung erfolgt. Nach 4 - 6 h Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert (D3), die Lösung bis zur Trockene eingedampft und der gelbe Rückstand mit n-Hexan gewaschen. Zur weiteren Reinigung wäscht man die Komplexe mit 2 - 4 ml Benzol und trocknet im Hochvakuum. Die Umsetzung von $ClRe(CO)_5$ mit 4a verläuft bei 50 - 60°C analog. Die Reinigung des dimeren Komplexes 14a erfolgt säulenchromatographisch (Elution mit THF).

5.2.1. anti-Bis(μ-diphenylphosphoryl-N-phenyl-thioformimidato-O,μ-S)-bis(fac-tricarbonylmangan) (13a)

Einwaage 0,50 g (2,16 mmol) $ClMn(CO)_5$ und 0,73 g (2,16 mmol) 4a. (Reaktionszeit 5 h). Ausbeute 0,92 g (85 %). Schmp. 145 - 148°C (u. Zers.).

$C_{44}H_{30}Mn_2N_2O_8P_2S_2$ (950,69)

Ber.	C 55,60	H 3,18	N 2,94	S 6,74
Gef.	C 55,30	H 3,15	N 2,75	S 6,28

5.2.2. anti-Bis(μ-diphenylphosphoryl-N-methyl-thioformimidato-O,μ-S)-bis(fac-tricarbonylmangan) (13b)

Einwaage 0,42 g (1,81 mmol) $ClMn(CO)_5$ und 0,50 g (1,81 mmol) 4b (Reaktionszeit 4 h). Ausbeute 0,60 g (76 %). Schmp. 164 - 167°C (u. Zers.).

$C_{34}H_{26}Mn_2N_2O_8P_2S_2$ (826,55)

Ber.	C 49,40	H 3,17	N 3,38	S 7,75
Gef.	C 49,64	H 3,19	N 3,41	S 7,79

5.2.3. anti-Bis(μ-diphenylphosphoryl-N-ethyl-thioformimidato-O,μ-S)-bis(fac-tricarbonylmangan) (13c)

Einwaage 0,4 g (1,73 mmol) $ClMn(CO)_5$ und 0,5 g (1,73 mmol) 4c (Reaktionszeit 6 h). Ausbeute 0,7 g (89 %). Schmp. 153 - 156°C (u. Zers.).

$C_{36}H_{30}Mn_2N_2O_8P_2S_2$ (854,60)

Ber. C 50,59 H 3,53 N 3,27 S 7,50

Gef. C 50,73 H 3,67 N 3,29 S 7,69

5.2.4. anti-Bis(μ-diphenylphosphoryl-N-phenyl-thioformimidato-O,μ-S)-bis(fac-tricarbonylrhenium) (14a)

Einwaage 0,5 g (1,38 mmol) $ClRe(CO)_5$ und 0,47 g (1,38 mmol) 4a (Reaktionszeit 6 h). Ausbeute 0,48 g (57 %). Schmp. 225 - 228°C (u. Zers.).

$C_{44}H_{30}N_2O_8P_2Re_2S_2$ (1213,21)

Ber. C 43,56 H 2,50 N 2,30 S 5,28

Gef. C 43,38 H 2,71 N 2,56 S 4,96

5.3. Zweikernige Tricarbonylmangan- und -rhenium-Komplexe mit Thiocarbamoylphosphinsulfid-Liganden

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung dimerer Mangan- und Rhenium-Komplexe, $[(CO)_3\overline{MSC(NR)P(S)Ph_2}]_2$ (M = Mn, Re; R = Ph, Me, Et)

Zur Darstellung der Zweikern-Komplexe 15a-c und 16b,c werden 0,3 - 0,5 g (0,5 - 1 mmol) der monomeren Komplexe 4 - 6 h (11a-c) bzw. 8 - 10 h (12b,c) in n-Hexan unter Rückfluß gekocht. Aus den klaren Lösungen fallen dabei die dimeren Komplexe als amorphe, gelbe (15a-c) bzw. farblose bis hellgelbe (16b,c) Produkte an. Nach Filtration (D3) und mehrmaligem Waschen mit n-Hexan erhält man die dimeren Komplexe in 30 - 60 % Ausbeute.

5.3.1. anti-Bis(μ-diphenylthiophosphoryl-N-phenyl-thioformimidato-S,μ-S')-bis(fac-tricarbonylmangan) (15a)

Einwaage 0,60 g (1,15 mmol) 11a. Ausbeute 0,17 g (30 %). Schmp. 139 - 140°C (u. Zers.).

$C_{44}H_{30}Mn_2N_2O_6P_2S_4$ (982,82)

Ber.	C 53,77	H 3,07	N 2,58	S 13,05
Gef.	C 53,87	H 3,23	N 2,64	S 13,26

5.3.2. anti-Bis(μ-diphenylthiophosphoryl-N-methyl-thioformimidato-S,μ-S')-bis(fac-tricarbonylmangan) (15b)

Einwaage 0,50 g (1,09 mmol) 11b. Ausbeute 0,19 g (40 %). Schmp. 126 - 128°C (u. Zers.).

$C_{34}H_{26}Mn_2N_2O_6P_2S_4$ (858,68)

Ber.	C 47,56	H 3,05	N 3,26	S 14,93
Gef.	C 47,87	H 3,40	N 3,10	S 14,60

5.3.3. anti-Bis(μ-diphenylthiophosphoryl-N-ethyl-thioformimidato-S,μ-S')-bis(fac-tricarbonylmangan) (15c)

Einwaage 0,50 g (1,06 mmol) 11c. Ausbeute 0,26 g (55 %). Schmp. 123 - 125°C (u. Zers.).

$C_{36}H_{30}Mn_2N_2O_6P_2S_4$ (886,73)

Ber.	C 48,76	H 3,41	N 3,16	S 14,46
Gef.	C 48,31	H 3,55	N 3,08	S 13,86

5.3.4. anti-Bis(μ-diphenylthiophosphoryl-N-methyl-thioformimidato-S,μ-S')-bis(fac-tricarbonylrhenium) (16b)

Einwaage 0,3 g (0,5 mmol) 12b. Ausbeute 0,10 g (35 %). Schmp. 180 - 182°C (u. Zers.).

$C_{34}H_{26}N_2O_6P_2Re_2S_4$ (1121,19)

Ber. C 36,42 H 2,32 N 2,50 S 11,44

Gef. C 36,68 H 2,84 N 2,48 S 11,07

Molmasse 1185 (osmometr. in $CHCl_3$)

5.3.5. anti-Bis(μ-diphenylthiophosphoryl-N-ethyl-thioformimidato-S,μ-S')-bis(fac-tricarbonylrhenium) (16c)

Einwaage 0,25 g (0,4 mmol) 12c. Ausbeute 0,14 g (60 %). Schmp. 177 - 179°C (u. Zers.).

$C_{36}H_{30}N_2O_6P_2Re_2S_4$ (1149,25)

Ber. C 37,62 H 2,63 N 2,44 S 11,16

Gef. C 37,45 H 2,84 N 2,44 S 10,82

6. Umsetzungen von Cyclopentadienyleisen-halogeniden mit Phosphino-thioformamid-Liganden

6.1. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von η^5-Cyclopentadienyleisencarbonyl-Komplexen, $CpFe(CO)SC(NR)PPh_2$ und $CpFe(CO)I[PhPC(S)NHR]$ (R = Ph, Me, Et)

Zu einer Lösung von 0,9 - 1,8 g (2,9 - 5,8 mmol) $CpFe(CO)_2I$ in 100 - 150 ml THF läßt man die äquimolare Menge N-Silylthio-

amid, $Me_3SiN(R)C(S)PPh_2$ (R = Ph, Me, Et), in 20 - 30 ml THF gelöst langsam zutropfen. Anschließend wird die Reaktionslösung 5 - 6 Tage bei 40 - 45°C gerührt und nach beendeter Umsetzung bis zur Trockene eingedampft. Es fallen braune, amorphe Produkte an, die nach DC-Untersuchungen ein Gemisch aus zwei Komponenten darstellen. Die Trennung und Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (Elution mit CH_2Cl_2). Der grüne Vorlauf enthält die Iodokomplexe 18a-c, die nach Abziehen des Lösungsmittels als pulvrige Feststoffe isoliert werden. Die Chelatkomplexe bilden tiefbraune Eluate, aus denen nach Einengen und Umkristallisieren aus Diethylether 17a-c bei -30°C in analysenreiner Form anfallen. Eine zweite Variante besteht darin, das Gemisch in siedendem Diethylether aufzunehmen und auf -30°C abzukühlen. Die Chelatkomplexe 17a-c kristallisieren quantitativ aus, während die Iodokomplexe 18a-c gelöst bleiben.

Zu den gleichen Produkten gelangt man auch durch Umsetzung von $CpFe(CO)_2I$ mit den freien Amiden, $RHNC(S)PPh_2$ (R = Ph, Me). Bei Zugabe von Triethylamin (2 - 3 ml) überwiegt die Bildung der Chelatkomplexe 17a,b; ohne Basenzusatz erhält man für R = Me den Iodokomplex 18b als Hauptprodukt.

6.1.1. Carbonyl-η^5-cyclopentadienyl(diphenylphosphino-N-phenylthioformimidato-P,S)eisen (17a)

a) Aus $CpFe(CO)_2I$ und 1a:

Einwaage 1,03 g (3,4 mmol) $CpFe(CO)_2I$ und 1,33 g (3,4 mmol) 1a. Ausbeute 1,35 g (85 %). Schmp. 158 - 159°C.

b) Aus $CpFe(CO)_2I$ und 2a bei Zugabe von Et_3N:
Einwaage 1,18 g (3,9 mmol) $CpFe(CO)_2I$ und 1,25 g (3,9 mmol) 2a. Ausbeute 1,28 g (70 %). Schmp. 157 - 158°C.

$C_{25}H_{20}FeNOPS$ (469,33)

Ber. C 63,98 H 4,29 N 2,98 S 6,83
Gef. C 63,89 H 4,34 N 2,96 S 6,99
Molmasse 469 (massenspektr.)

6.1.2. Carbonyl-η^5-cyclopentadienyl(diphenylphosphino-N-phenylthioformamid-P)iodoeisen (18a)

Ausbeute 0,24 g (12 %). Schmp. 85 - 88°C (u. Zers.).

$C_{25}H_{21}FeINOPS$ (597,24)

Ber. C 50,27 H 3,54 N 2,34 S 5,36 I 21,24
Gef. C 50,17 H 3,30 N 2,15 S 5,28 I 18,71
Molmasse 556 (osmometr. in CH_2Cl_2)

6.1.3. Carbonyl-η^5-cyclopentadienyl(diphenylphosphino-N-methylthioformimidato-P,S)eisen (17b)

a) Aus $CpFe(CO)_2I$ und 1b:
Einwaage 0,88 g (2,9 mmol) $CpFe(CO)_2I$ und 0,96 g (2,9 mmol) 1b. Ausbeute 0,83 g (71 %). Schmp. 168 - 169°C.

b) Aus $CpFe(CO)_2I$ und 2b:
Einwaage 0,81 g (2,67 mmol) $CpFe(CO)_2I$ und 0,69 g (2,67 mmol) 2b. Ausbeute 0,38 g (35 %). Schmp. 167 - 169°C.

c) Aus $CpFe(CO)_2I$ und 2b unter Zugabe von Et_3N:

Einwaage 1,0 g (3,3 mmol) $CpFe(CO)_2I$ und 0,85 g (3,3 mmol) 2b. Ausbeute 0,87 g (65 %). Schmp. 168 - 169°C.

$C_{20}H_{18}FeNOPS$ (407,26)

	Ber.	C 58,98	H 4,45	N 3,43	S 7,87
a)	Gef.	C 58,68	H 4,43	N 3,39	S 7,67
b)	Gef.	C 58,48	H 4,59	N 3,36	S 7,14

Molmasse 407 (massenspektr.)

6.1.4. Carbonyl-η^5-cyclopentadienyl(diphenylphosphino-N-methylthioformamid-P)iodoeisen (18b)

a) Ausbeute 0,28 g (18 %). Schmp. 105 - 108°C (u. Zers.).

b) Ausbeute 0,46 g (48 %). Schmp. 106 - 108°C (u. Zers.).

c) Ausbeute 0,18 g (10 %). Schmp. 107 - 109°C (u. Zers.).

$C_{20}H_{19}FeINOPS$ (535,17)

	Ber.	C 44,88	H 3,57	N 2,62	S 5,99	I 23,61
a)	Gef.	C 44,65	H 3,56	N 2,50	S 7,10	I 23,83
b)	Gef.	C 44,57	H 3,68	N 2,54	S 6,28	I 23,47

Molmasse 550 (osmometr. in CH_2Cl_2)

6.1.5. Carbonyl-η^5-cyclopentadienyl(diphenylphosphino-N-ethylthioformimidato-P,S)eisen (17c)

Einwaage 1,72 g (5,7 mmol) $CpFe(CO)_2I$ und 1,97 g (5,7 mmol) 1c. Ausbeute 1,60 g (67 %). Schmp. 146 - 148°C.

$C_{21}H_{20}FeNOPS$ (421,28)

Ber. C 59,87 H 4,78 N 3,32 S 7,61

Gef. C 60,23 H 5,01 N 3,49 S 7,37

Molmasse 421 (massenspektr.)

6.1.6. Carbonyl-η^5-cyclopentadienyl(diphenylphosphino-N-ethyl-thioformamid-P)iodoeisen (18c)

Ausbeute 0,72 g (23 %). Schmp. 100 - 103°C (u. Zers.).

$C_{21}H_{21}FeINOPS$ (549,17)

Ber. C 45,93 H 3,85 N 2,55 S 5,83 I 23,10

Gef. C 46,20 H 3,75 N 2,36 S 5,30 I 22,74

6.2. Darstellung der Phosphinsulfid-Komplexe, $CpFe(CO)SC(NR)P(S)Ph_2$ (R = Ph, Me)

Allgemeine Vorschrift

Zu einer Lösung von 0,5 - 1,0 g $CpFe(CO)_2I$ in 100 - 150 ml Benzol tropft man langsam die äquivalente Menge Thiocarbamoyl-phosphinsulfid, $RHNC(S)P(S)Ph_2$ (R = Ph, Me), zusammen mit 2 - 3 ml Triethylamin in 25 - 40 ml Benzol gelöst zu und rührt bei Raumtemperatur 6 - 7 Tage. Nach dem Filtrieren des ausgefallenen $Et_3NH^+I^-$ (D3) und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man einen braunen Rückstand, der säulenchromatographisch vorgereinigt wird (Elution mit THF). Anschließend werden die Komplexe 19a,b in Diethylether aufgenommen und auf -35°C abgekühlt, wobei sie in Form brauner Kristalle anfallen.

6.2.1. Carbonyl-η^5-cyclopentadienyl(diphenylthiophosphoryl-N-phenyl-thioformimidato-S,S')eisen (19a)

Einwaage 0,50 g (1,6 mmol) $CpFe(CO)_2I$ und 0,57 g (1,6 mmol) 3a. Ausbeute 0,64 g (78 %). Schmp. 118 - 121°C (u. Zers.).

$C_{25}H_{20}FeNOPS_2$ (501,39)

Ber. C 59,88 H 4,02 N 2,79 S 12,79

Gef. C 60,17 H 4,28 N 2,87 S 12,51

Molmasse 501 (MS, Felddesorption, 8 kV)

6.2.2. Carbonyl-η^5-cyclopentadienyl(diphenylthiophosphoryl-N-methyl-thioformimidato-S,S')eisen (19b)

Einwaage 0,91 g (3 mmol) $CpFe(CO)_2I$ und 0,87 g (3 mmol) 3b. Ausbeute 0,85 g (65 %). Schmp. 112 - 115°C (u. Zers.).

$C_{20}H_{18}FeNOPS_2$ (439,32)

Ber. C 54,68 H 4,13 N 3,19 S 14,60

Gef. C 54,71 H 4,10 N 3,20 S 14,85

Molmasse 439 (MS, Felddesorption, 8 kV)

6.3. Umsetzung von $CpFe(CO)_2I$ mit den Thiocarbamoylphosphinoxiden, $RHNC(S)P(O)Ph_2$ (R = Ph, Me)

Allgemeine Vorschrift

0,5 g $CpFe(CO)_2I$ werden in 100 - 150 ml Benzol gelöst und langsam mit der äquivalenten Menge Thiocarbamoylphosphinoxid und 2,5 ml Triethylamin (in 30 - 50 ml Benzol gelöst) versetzt.

Nach 2 - 3 Tagen Reaktionszeit entstehen grüne (R = Ph) bzw. violette (R = Me) Lösungen. Das IR-Spektrum (Lsg. CCl_4) zeigt keine Veränderung der Carbonylabsorptionen an. Zur Vervollständigung der Reaktion wird weitere zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Beim Einengen der benzolischen Lösungen erhält man amorphe Rückstände, die durch Aufnahme in Diethylether und Filtration (D3) von den unlöslichen Anteilen getrennt werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels fallen die Komplexe 20a,b in reiner Form an.

6.3.1. Diphenylphosphoryl-N-phenyl-thioformamid-Komplex (20a)

Einwaage 0,54 g (1,8 mmol) $CpFe(CO)_2I$ und 0,60 g (1,8 mmol) 4a. Ausbeute 0,80 g (70 %). Schmp. 78 - 81°C (u. Zers.). IR: ν (fest, KBr). 3080 s (NH), 2032 st (CO), 1975 st (CO), 1528 m (NCS), 1320 m (NCS)?, 1180 m cm^{-1} (PO). - NMR: δ(^{1}H) (Lsg. $CDCl_3$). 5,03 ppm (s) (C_5H_5); δ(^{31}P) (Lsg. CH_2Cl_2). 21,3 ppm.

$C_{26}H_{21}FeINO_3PS$ (641,25)

Ber.	C 48,70	H 3,30	N 2,18	S 5,00	I 19,79
Gef.	C 48,16	H 3,17	N 1,95	S 4,75	I 19,96

6.3.2. Diphenylphosphoryl-N-methyl-thioformamid-Komplex (20b)

Einwaage 0,76 g (2,5 mmol) $CpFe(CO)_2I$ und 0,69 g (2,5 mmol) 4b. Ausbeute 0,88 g (61 %). Schmp. 89 - 92°C (u. Zers.). IR: ν (fest, KBr). 3170 s (NH), 2040 st (CO), 1980 st (CO), 1520 m (NCS), 1365 s (NCS), 1190 m cm^{-1} (PO). - NMR: δ(^{1}H) (Lsg. $CDCl_3$). 5,02 (s) (C_5H_5), 3,28 ppm (d) (CH_3); ^3J(CH-NH) = 4,5 Hz.

$C_{21}H_{19}FeINO_3PS$ (579,18)

Ber.	C 43,55	H 3,30	N 2,41	S 5,53	I 21,91
Gef.	C 43,20	H 3,56	N 2,21	S 4,99	I 21,57

6.4. Darstellung des Diferriophosphonium-Salzes $[CpFe(CO)_2]_2PPh_2^+Cl^-$ (21)

Zu einer Lösung von 0,3 - 0,6 g (1,4 - 2,8 mmol) $CpFe(CO)_2Cl$ in 100 - 150 ml frisch destilliertem THF läßt man die äquimolare Menge Silylamid, $Me_3SiN(R)C(S)PPh_2$ (R = Ph, Me), in 25 ml THF gelöst langsam zutropfen. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 4 - 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach 1 - 2 Tagen fällt ein gelbes Produkt aus, das nach beendeter Reaktion filtriert (D3), mit wenig THF gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. In Toluol als Lösungsmittel verläuft die Umsetzung schon in zwei Tagen vollständig.

Zur Stabilisierung des lichtempfindlichen Diferriophosphonium-chlorids 21 tropft man zu einer ethanolischen Lösung überschüssiges $Na[BPh_4]$ (in 50 ml Ethanol gelöst) zu. Das ausgefallene Tetraphenylborat wird nach kurzem Rühren abfiltriert (D3) und getrocknet. Zur Abtrennung von NaCl wird der Niederschlag mit Aceton aufgenommen und filtriert. Durch Fällen mit Petrolether (30-50) läßt sich der Tetraphenylborat-Komplex in reiner Form aus dem Filtrat gewinnen.

μ-Diphenylphosphido-bis(dicarbonyl-η^5-cyclopentadienyleisen)-chlorid (21)

Einwaage (für R = Ph) 0,29 g (1,4 mmol) $CpFe(CO)_2Cl$ und 0,54 g

1a. Ausbeute 0,34 g (43 %). IR: ν(C-O) (fest, KBr). 2040 sst, 2020 sst, 1980 sst cm^{-1}. - ν(C-O) (Lsg. CH_2Cl_2). 2046 m, 2031 sst, 1996 sst cm^{-1}. - NMR: δ(^{31}P) (Lsg. $CHCl_3$, ext. H_3PO_4/D_2O-Standard). 62,67 ppm.

$C_{26}H_{20}ClFe_2O_4P$ (574,56)

Ber.	C 54,35	H 3,50	Cl 6,17
Gef.	C 55,03	H 3,56	Cl 9,11

μ-Diphenylphosphido-bis(dicarbonyl-η^5-cyclopentadienyleisen)-tetraphenylborat (22)

IR: ν(C-O) (fest, KBr). 2055 sst, 2025 m, 1993 sst cm^{-1}. - ν(C-O) (Lsg. CH_2Cl_2). 2050 st, 2032 sst, 2002 st, 1996 m cm^{-1}. - NMR: δ(^{31}P) (Lsg. CH_2Cl_2, ext. H_3PO_4/D_2O-Standard). 56,65 ppm.

$C_{50}H_{40}BFe_2O_4P$ (858,35)

Ber.	C 70,00	H 4,70	
Gef.	C 69,83	H 4,64	

7. Umsetzungen von N-silylierten und freien Formamiden mit Mangan- und Cyclopentadienyleisen-carbonylhalogeniden

7.1. Chelatartige Tetracarbonylkomplexe, $(CO)_4\overline{MnN(R)C(O)PPh_2}$ und $(CO)_4\overline{MnN(R)C(O)P(S)Ph_2}$ (R = Ph, Me)

Darstellung der Komplexe $(CO)_4\overline{MnN(R)C(O)PPh_2}$ (23a,b)

Zu einer Lösung von 0,4 - 0,6 g (1,5 - 2,6 mmol) $ClMn(CO)_5$ in 100 ml THF läßt man die äquimolare Menge N-Silylamid,

$Me_3SiN(R)C(O)PPh_2$ (R = Ph, Me), in 20 - 30 ml THF gelöst zutropfen. Nach ein- bis zweistündiger Reaktion dampft man das Lösungsmittel ab, wobei 23a,b als gelber Niederschlag anfällt. 23a läßt sich chromatographisch reinigen (Elution mit THF), während 23b nur IR-spektroskopisch nachweisbar ist. Beim Versuch der säulenchromatographischen Trennung erfolgt Zersetzung. Zugabe von Et_3N bei den analogen Umsetzungen der freien Formamide führt nicht zur Bildung der Chelat-Komplexe 23a,b. Aus dem entstehenden Gemisch läßt sich neben dem einzähnigen P-Komplex $cis\text{-}(CO)_4MnCl[Ph_2PC(O)NHR]$ nur $cis\text{-}(CO)_4Mn(Cl)PHPh_2$ isolieren.

7.1.1. Tetracarbonyl-(diphenylphosphino-N-phenyl-formamido-P,N)mangan (23a)

Einwaage 0,47 g (2,05 mmol) $ClMn(CO)_5$ und 0,78 g (2,05 mmol) 1d. Ausbeute 0,71 g (73 %). Schmp. 118 - 120°C.

$C_{23}H_{15}MnNO_5P$ (471,29)

Ber. C 58,61 H 3,20 N 2,97

Gef. C 58,40 H 3,03 N 2,91

Molmasse 524 (osmometr. in $CHCl_3$)

$cis\text{-}(CO)_4Mn(Cl)PHPh_2$ [131]. IR: ν(C-O) (Lsg. n-Hexan). 2080 m, 2024 sst, 2012 sst, 1964 st cm^{-1}.

7.1.2. Tetracarbonyl-(diphenylthiophosphoryl-N-phenyl-formamido-S,N)mangan (24)

Zu einer Lösung von 0,5 g $ClMn(CO)_5$ in 100 ml Benzol tropft

man die äquivalente Menge 3d in 40 ml Benzol unter Zusatz von ca. 3 ml Triethylamin langsam zu. Nach zwanzigstündiger Reaktionszeit erfolgt weitgehende Umsetzung zu einer hellgelben Lösung, die nach Abfiltrieren (D3) des ausgeschiedenen Triethylammonium-chlorids eingeengt wird. Aus dem öligen Rückstand läßt sich 24 durch Auswaschen mit n-Hexan (4 x 10 ml) isolieren. Das n-Hexan-Filtrat liefert nach Abziehen des Lösungsmittels den dimeren Komplex $[\mu\text{-}PPh_2SMn(CO)_4]_2$ [132]. Beide Komplexe werden anschließend säulenchromatographisch gereinigt.

Einwaage 0,59 g (2,55 mmol) $ClMn(CO)_5$ und 0,86 g (2,55 mmol) 3d. Ausbeute 0,59 g (46 %). Schmp. 88 - 90°C (u. Zers.).

$C_{23}H_{15}MnNO_5PS$ (503,36)

Ber.	C 54,88	H 3,00	N 2,78	S 6,37
Gef.	C 54,51	H 3,18	N 1,74	S 8,18

$[\mu\text{-}PPh_2SMn(CO)_4]_2$ (Schmp. 98 - 101°C u. Zers.). IR: ν(C-O) (Lsg. Cyclohexan; in Klammern: Literaturwerte[132]). 2080 st (2079 m-st), 2016 st (2017 sst), 2000 sst (1999 m-st), 1960 sst (1960 sst) cm^{-1}

7.2. Darstellung der cis-Tetracarbonylmanganhalogenid-Komplexe, $(CO)_4MnX[Ph_2PC(O)NHR]$ (X = Cl, Br; R = Ph, Me)

Allgemeine Vorschrift

0,5 - 1,0 g (1,8 - 4,3 mmol) $XMn(CO)_5$ (X = Cl, Br) werden in 100 - 150 ml Benzol gelöst. Zu der entstehenden, trüben Lösung läßt man die äquimolare Menge der Liganden 2d,e in 30 ml Benzol gelöst langsam zutropfen. Unter CO-Abspaltung entstehen klare, gelbe Lösungen, aus denen nach beendeter Reaktion (20 - 30 h)

und Abziehen des Lösungsmittels viskose Rückstände verbleiben, die säulenchromatographisch gereinigt werden (Elution mit CH_2Cl_2). Die Durchführung der Umsetzung in THF verkürzt die Reaktionszeit (8 - 10 h), aber die erhaltenen Produkte sind nicht einheitlich.

7.2.1. cis-Tetracarbonyl-chloro-(diphenylphosphino-N-phenylformamid-P)mangan (26a)

Einwaage 0,56 g (2,4 mmol) $ClMn(CO)_5$ und 0,74 g (2,4 mmol) 2d. Reaktionszeit 24 h. Ausbeute 1,10 g (88 %). Schmp. 105 - 108°C (u. Zers.).

$C_{23}H_{16}ClMnNO_5P$ (507,75)

Ber. C 54,40 H 3,18 N 2,76 Cl 6,98

Gef. C 53,71 H 3,37 N 2,83 Cl 7,37

Molmasse 509 (MS, Felddesorption, 8 kV; bez. auf ^{37}Cl)

7.2.2. cis-Tetracarbonyl-chloro-(diphenylphosphino-N-methylformamid-P)mangan (26b)

Einwaage 0,52 g (2,25 mmol) $ClMn(CO)_5$ und 0,55 g (2,25 mmol) 2e. Reaktionszeit 20 h. Ausbeute 0,86 g (86 %). Schmp. 91 - 94°C (u. Zers.).

$C_{18}H_{14}ClMnNO_5P$ (445,68)

Ber. C 48,51 H 3,17 N 3,14 Cl 7,95

Gef. C 48,51 H 3,29 N 3,10 Cl 8,17

Molmasse 447 (MS, Felddesorption, 8 kV; bez. auf ^{37}Cl)

7.2.3. cis-Bromo-tetracarbonyl-(diphenylphosphino-N-phenyl-formamid-P)mangan (27a)

Einwaage 0,80 g (2,9 mmol) $BrMn(CO)_5$ und 0,89 g (2,9 mmol) 2d. Reaktionszeit 30 h. Ausbeute 1,32 g (82 %). Schmp. 128 - 131°C (u. Zers.).

$C_{23}H_{16}BrMnNO_5P$ (552,21)

Ber. C 50,03 H 2,92 N 2,53 Br 14,17

Gef. C 49,78 H 2,84 N 2,47 Br 14,74

Molmasse 553 (MS, Felddesorption, 8 kV; bez. auf ^{81}Br)

7.2.4. cis-Bromo-tetracarbonyl-(diphenylphosphino-N-methyl-formamid-P)mangan (27b)

Einwaage 0,61 g (2,2 mmol) $BrMn(CO)_5$ und 0,54 g (2,2 mmol) 2e. Reaktionszeit 24 h. Ausbeute 0,84 g (78 %). Schmp. 98 - 102°C (u. Zers.).

$C_{18}H_{14}BrMnNO_5P$ (490,13)

Ber. C 44,11 H 2,88 N 2,86 Br 16,30

Gef. C 43,87 H 2,78 N 2,76 Br 16,42

7.3. Darstellung der Cyclopentadienyleisenmonocarbonylhalogenid-Komplexe, $CpFe(CO)X[Ph_2PC(O)NHR]$ (X = I, Br; R =Ph, Me)

Allgemeine Vorschrift

Zu einer Lösung von 0,3 - 0,8 g (1,0 - 2,6 mmol) $CpFe(CO)_2I$ in 100 - 150 ml Benzol tropft man die äquimolare Menge der Amide

2d,e in 20 - 40 ml Benzol gelöst langsam zu. Anschließend wird die Reaktionslösung 6 - 8 Tage bei Raumtemperatur gerührt und nach beendeter Umsetzung bis zur Trockene eingedampft. Es fallen braungrüne, amorphe Produkte an, die sich säulenchromatographisch (Elution mit CH_2Cl_2) reinigen lassen. Nach Einengen der grünen Eluate erhält man die Iodokomplexe 28a,b in reiner Form.

Zur Darstellung der Bromokomplexe 29a,b verfährt man analog. Im Gegensatz zu den Iodokomplexen 28a,b erfolgt aber bei der chromatographischen Trennung zum Teil Zersetzung. Bei der Umsetzung von $CpFe(CO)_2Br$ mit 2d in Anwesenheit von Triethylamin bildet sich neben 29a der Phosphonium-Komplex $[CpFe(CO)_2]_2PPh_2^+Br^-$ (30).

7.3.1. Carbonyl-η^5-cyclopentadienyl-(diphenylphosphino-N-phenylformamid-P)iodoeisen (28a)

Einwaage 0,80 g (2,6 mmol) $CpFe(CO)_2I$ und 0,80 g (2,6 mmol) 2d. Reaktionszeit 8 Tage. Ausbeute 1,24 g (82 %). Schmp. 178 - 180°C (u. Zers.).

$C_{25}H_{21}FeINO_2P$ (581,17)

Ber.	C 51,67	H 3,64	N 2,41	I 21,83
Gef.	C 52,13	H 3,68	N 2,40	I 22,06

7.3.2. Carbonyl-η^5-cyclopentadienyl-(diphenylphosphino-N-methylformamid-P)iodoeisen (28b)

Einwaage 0,36 g (1,2 mmol) $CpFe(CO)_2I$ und 0,28 g (1,2 mmol) 2e.

Reaktionszeit 6 Tage. Ausbeute 0,48 g (77 %). Schmp. 135 - 137°C (u. Zers.).

$C_{20}H_{19}FeINO_2P$ (519,10)

Ber. C 46,06 H 3,69 N 2,70 I 24,45

Gef. C 46,06 H 3,53 N 2,53 I 24,79

Molmasse 519 (MS, Felddesorption, 8 kV; bez. auf ^{127}I)

7.3.3. Bromo-carbonyl-η^5-cyclopentadienyl-(diphenylphosphino-N-phenyl-formamid-P)eisen (29a)

Einwaage 0,42 g (1,6 mmol) $CpFe(CO)_2Br$ und 0,50 g (1,6 mmol) 2d. Reaktionszeit 7 Tage. Ausbeute 0,40 g (47 %). Schmp. 142 - 145°C (u. Zers.).

$C_{25}H_{21}BrFeNO_2P$ (534,18)

Ber. C 56,21 H 3,96 N 2,62 Br 14,96

Gef. C 56,26 H 3,93 N 2,61 Br 15,24

Molmasse 535 (MS, Felddesorption, 8 kV; bez. auf ^{81}Br)

7.3.4. Bromo-carbonyl-η^5-cyclopentadienyl-(diphenylphosphino-N-methyl-formamid-P)eisen (29b)

Einwaage 0,38 g (1,5 mmol) $CpFe(CO)_2Br$ und 0,36 g (1,5 mmol) 2e. Reaktionszeit 6 Tage. Ausbeute 0,25 g (35 %).

$C_{20}H_{19}BrFeNO_2P$ (472,11)

Ber. C 50,88 H 4,05 N 2,96 Br 16,92

Gef. C 51,20 H 3,87 N 2,67 Br 16,48

$[CpFe(CO)_2]_2PPh_2^+Br^-$ (30). IR: ν(C-O) (fest, KBr; in Klammern: Lsg. CH_2Cl_2). 2035 sst (2049 st), 2020 sst (2032 sst), 1982 sst (2003 st), 1968 Sch (1992 st) cm^{-1}.

8. Röntgenstrukturbestimmungen

8.1. Kristallstruktur von $(CO)_4\overline{MnSC(NPh)PPh_2}$

Einkristalle von $(CO)_4\overline{MnSC(NPh)PPh_2}$ erhält man durch Umkristallisieren aus n-Hexan. Für die Strukturbestimmung wurde ein Kristall mit den ungefähren Abmessungen 0,9 x 0,2 x 0,2 mm in ein Markröhrchen abgefüllt. Die Verbindung kristallisiert triklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit a = 989,4 (9), b = 1042,0(8), c = 1088,5(8) und α = 91,45(4)°, β = 97,10(4)°, γ = 100,53(5)°, Z = 2, d_{ber} = 1,48 g/cm^3. Zur Auswertung der Struktur wurden Intensitäten von 3297 symmetrieunabhängigen Reflexen im Bereich von Θ = 3° bis 24° registriert. Ihre Lösung erfolgte mit direkten Methoden. Eine Verfeinerung der Ortsparameter aller Atome mit isotropen Temperaturfaktoren führte zu einem R-Wert von 0,112. Unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter verbesserte sich der R-Wert auf 0,057. In diesem Stadium wurden die Lagen der Wasserstoffatome berechnet, deren Einschluß in die Strukturfaktorrechnung den endgültigen Gütefaktor von 0,044 erbrachte.

8.2. Kristallstruktur von $(CO)_3MnBr[Ph_2PC(S)NHPh]$

Einkristalle von $(CO)_3MnBr[Ph_2PC(S)NHPh]$ erhält man durch Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Petrolether (30-50). Die

Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c mit a = 2861(7), b = 1311(5), c = 1942,5(2) pm und β = 141,15(2)°, Z = 8. Zur Auswertung der Struktur wurden Intensitäten von 2597 Reflexen registriert. Ihre Lösung gelang mit Hilfe einer Patterson-Synthese. Der endgültige Gütefaktor ist 0,063. Die Strukturfaktoren wurden mit den Atomfaktoren für neutrale Atome[148] berechnet. Die Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SHEL-76[149] auf der Datenverarbeitungsanlage TR 440 des Rechenzentrums der Universität Tübingen durchgeführt.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) A. H. Norbury und A. I. P. Sinha, Quart. Rev. 24, 69 (1970).

2) B. J. Balahura und N. A. Lewis, Coordination Chem. Rev. 20, 109 (1976).

3) R. Kramolowsky, Angew. Chem. 81, 182 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 202 (1969).

4) J. Kopf, R. Lenck, S. N. Olafsson und R. Kramolowsky, Angew. Chem. 88, 811 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 768 (1976).

5) A. W. Gal, J. W. Gosselink und F. A. Vollenbroek, J. Organomet. Chem. 142, 357 (1977); A. W. Gal und F. H. A. Bolder, J. Organomet. Chem. 142, 375 (1977).

6) F. G. Moers, D. H. M. W. Thewissen und J. J. Steggerda, J. Inorg. Nucl. Chem. 39,1321 (1977).

7) D. H. M. W. Thewissen und H. L. M. van Gaal, J. Organomet. Chem. 172, 69 (1979).

8) D. H. M. W. Thewissen, J. Organomet. Chem. 188, 211 (1980).

9) D. H. M. W. Thewissen, H. P. M. M. Ambrosius, H. L. M. van Gaal und J. J. Steggerda, J. Organomet. Chem. 192, 101 (1980); D. H. M. W. Thewissen, J. Organomet. Chem. 192, 115 (1980).

10) G. Durgaprasad, D. N. Sathyanarayana und C. C. Patel, Can. J. Chem. 47, 631 (1969).

11) R. Eisenberg, Progr. Inorg. Chem. 12, 182 (1970).

12) D. Coucouvanis, Progr. Inorg. Chem. 12, 295 (1970).

13) K. A. Jensen, B. M. Dahl, P. H. Nielsen und G. Borch, Acta Chim. Scand. 26, 2241 (1972).

14) A. Ray, D. N. Sathyanarayana, G. D. Prasad und C. C. Patel, Spectrochim. Acta 29A, 1579 (1973).

15) R. Mattes und G. Pauleickhoff, Spectrochim. Acta, 30, 379 (1974).

16) B. J. McCormick, R. J. Kaplan und B. P. Stormer, Can. J. Chem. 49, 699 (1971).

17) O. Dahl, N. C. Geling und O. Larsen, Acta Chim. Scand. 23, 3369 (1969); O. Dahl und O. Larsen, Acta Chim. Scand. 23, 3613 (1969).

18) O. Dahl, Acta Chim. Scand. 25,3163 (1971).

19) J. Kopf, Dissertation, Univ. Hamburg 1973.

20) R. Lenck, Dissertation, Univ. Hamburg 1973.

21) S. N. Olafsson, Dissertation, Univ. Hamburg 1973.

22) P. August, Dissertation, Univ. Hamburg 1973.

23) H. Burmester, Dissertation, Univ. Hamburg 1974.

24) P. Meyer, Dissertation, Univ. Hamburg 1978.

25) B. Lindstaedt, Dissertation, Univ. Hamburg 1978.

26) U. Möllers, Dissertation, Univ. Hamburg 1979.

27) D. Hackelberg, Dissertation, Univ. Hamburg 1977.

28) K. Issleib und G. Harzfeld, Chem. Ber. 97, 3430 (1964).

29) K. Issleib und G. Harzfeld, Z. Anorg. Allg. Chem. 351, 18 (1967).

30) E. W. Abel und I. H. Sabherwal, J. Chem. Soc. (A) 1968, 1105.

31) W. P. Bosman, J. H. Noordik, H. P. M. M. Ambrosius und J. A. Cras, Cryst. Struct. Comm. 9, 7 (1980).

32) D. H. M.W. Thewissen, J. G. Noltes und J. J. Steggerda, Inorg. Chim. Acta 51, 135 (1981).

33) R. C. Schulz und H. Hartmann, Monatsh. Chem. 93, 905 (1962).

34) A. M. Aguiar, J. Gianin und H. J. Greenberg, J. Org. Chem. 28, 3545 (1963).

35) I. Ojima, K. Akiba und N. Inamoto, Bull. Chem. Soc. Japan 42, 2975 (1969).

36) R. G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3533 (1963).

37) H. Werner, Chemie in unserer Zeit 1, 135 (1967).

38) E. W. Abel und I. H. Sabherwal, J. Organomet. Chem. 10, 491 (1967).

39) E. W. Abel und M. O. Dunster, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 98.

40) E. W. Abel und I. D. H. Towle, J. Organomet. Chem. 122, 253 (1976).

41) U. Kunze und A. Antoniadis, Z. Anorg. Allg. Chem. 456, 155 (1979).

42) W. Klein, Dissertation, Univ. Hamburg 1979.

43) K. G. Steinhäuser, Dissertation, Univ. Hamburg 1980.

44) K. G. Steinhäuser, W. Klein und R. Kramolowsky, J. Organomet. Chem. 209, 355 (1981).

45) A. W. Gal, A. F. J. M. von Ploeg, F. A. Vollenbroek und W. Bosman, J. Organomet. Chem. 142, 357 (1977).

46) H. L. M. van Gaal und J. P. J. Verlaan, J. Organomet. Chem. 133, 93 (1977).

47) W. P. Bosman und A. W. Gal, Cryst. Struct. Comm. 5, 703 (1976).

48) H. P. M. M. Ambrosius, A. H. I. M. van der Linden und J. J. Steggerda, J. Organomet. Chem. 204, 211 (1980).

49) H. P. M. M. Ambrosius, W. P. Bosman und J. A. Cras, J. Organomet. Chem. 215, 201 (1981); H. P. M. M. Ambrosius, Dissertation, Univ. Nijmegen 1981.

50) H. Laufen, B. Meyn, K. G. Steinhäuser, D. Vogel und R. Kramolowsky, J. Organomet. Chem. 112, C 34 (1976).

51) U. Kunze und A. Antoniadis, J. Organomet. Chem. 188, C 21 (1980); U. Kunze, A. Antoniadis und M. Moll, J. Organomet. Chem. 215, 187 (1981).

52) E. Lindner und R. Grimmer, J. Organomet. Chem. 25, 493 (1970).

53) I. B. Benson, J. Hunt, S. A. R. Knox und V. Oliphant, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1978, 1240.

54) S. R. Finnimore, R. Goddard, S. D. Killops, S. A. R. Knox und P. Woodward, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1978, 1247.

55) E. W. Abel und F. G. A. Stone, Quart. Rev. 24, 498 (1970).

56) H. Schumann, P. Jutzi und M. Schmidt, Angew. Chem. 77, 812 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 4, 787 (1965).

57) H. Schumann und P. Jutzi, Chem. Ber. 101, 24 (1968).

58) J. Satgé und C. Couret, C. R. Acad. Sci, Ser. C 264, 2169 (1967).

59) U. Kunze und A. Antoniadis, Z. Naturforsch., im Druck.

60) A. van der Gen, Belg. Pat. 654 329, 13.4.1965 [Chem. Abstr. 65, 8960 h (1966)].

61) U. Kunze und A. Antoniadis, Z. Naturforsch. 36b, 1117 (1981).

62) M. M. Rauhut und H. A. Currier, J. Org. Chem. 26, 4626 (1961).

63) G. Peters, J. Am. Chem. Soc. 82, 4751 (1960).

64) G. Häfelinger, in "The Chemistry of Functional Groups" (Hrsg. S. Patai), Band 17, "The Chemistry of The Amidines and Imidates", Interscience Publishers, New York 1975.

65) W. Walter und E. Schaumann, Chem. Ber. 104, 4 (1971).

66) W. Walter und E. Schaumann, Chem. Ber. 104, 3361 (1971).

67) J. Sandström und B. Uppström, Acta Chim. Scand. 21, 2254 (1967).

68) W. Walter, H. W. Lüke und J. Voß, Liebigs Ann. Chem. 1975, 1808.

69) W. Walter und C. O. Meese, Chem. Ber. 109, 922 (1976).

70) D. H. M. W. Thewissen und H. P. M. M. Ambrosius, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 99, 344 (1980).

71) L. Ya-Bogel'fer, A. F. Grapov, V. V. Negrebetskii, V. N. Zontava und N. N. Mel'nikov, J. Obschtsch.Chim. 51, 1203 (1981).

72) W. Walter und A. Röhr, Liebigs Ann. Chem. 1975, 41; W. Walter, J. Holst und A. Röhr, Liebigs Ann. Chem. 1975, 54.

73) W. Walter und R. F. Becker, Liebigs Ann. Chem. 727, 71 (1969).

74) N. B. Colthup, L. H. Daly und S. E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, New York und London 1964; E. Maslowsky, Jr., Vibrational Spectra of Organometallic Compounds, John Wiley and Sons, New York 1977.

75) H. Schumann, P. Jutzi, A. Roth, P. Schwabe und E. Schauer, J. Organomet. Chem. 10, 71 (1967); H. Schumann und H. Benda, Chem. Ber. 104, 333 (1971).

76) K. A. Jensen und P. H. Nielsen, Acta Chim. Scand. 20, 597 (1966).

77) W. Walter und G. Maerten, Liebigs Ann. Chem. 712, 58 (1968).

78) W. Walter und C. O. Meese, Chem. Ber. 109, 922 (1976).

79) W. Walter und C. O. Meese, Chem. Ber. 109, 947 (1976).

80) M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1979.

81) G. Becker, M. Rössler und W. Uhl, Z. Anorg. Allg. Chem. 473, 85 (1981).

82) G. A. Olah, T.Nakajima und G. K. Surya Prakasch, Angew. Chem. 92, 837 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 811 (1980).

83) H. Schaumann und F. F. Grabley, Liebigs Ann. Chem. 1979, 1702.

84) U. Kunze, P. R. Bolz und W. Winter, Chem. Ber. 114, 2744 (1981).

85) P. S. Braterman, Metal Carbonyl Spectra, Academic Press, London - New York - San Francisco 1975.

86) F. L. Bowden, R. Giles und R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 578.

87) D. J. Miller und M. R. DuBois, J. Amer. Chem. Soc. 102, 4925 (1980).

88) W. Walter und J. Voss, in "The Chemistry of Functional Groups" (Hrsg. S. Patai), Band 8, "The Chemistry of Amides", Interscience Publishers, New York 1970.

89) L. Busetto, A. Palazzi und V. Foliadis, Inorg. Chim. Acta, 40, 147 (1980).

90) A. Antoniadis, W. Hiller, U. Kunze und J. Strähle, unveröffentlicht.

91) E. Breitmaier, G. Haas und W. Voelter, Atlas of Carbon-13 NMR Data, Verlag Heyden and Son, London 1979.

92) H. L. M. van Gaal, J. W. Diesveld, F. W. Pijpers und J. G. M. van der Linden, Inorg. Chem. 18, 3251 (1979).

93) H. Brunner und J. Wachter, J. Organomet. Chem. 175, 285 (1979).

94) R. G. Kidd und R. J. Goodfellow, in "NMR and Periodic Table" (Hrsg. R. K. Harris und B. E. Mann), Academic Press, London - New York - San Francisco 1978.

95) H. Schumann und H. Neumann, Z. Naturforsch. 36b, 708 (1981).

96) D. A. Edwards und J. Marschalsea, J. Organomet. Chem. 96, C 50 (1975)

97) J. A. Connor, J. P. Day, E. M. Jones und G. K. McEwens, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 347.

98) Ph. E. Garrou, Inorg. Chem. 14, 1435 (1975).

99) T. G. Appleton, M. A. Bennett und I. B. Tomkins, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 439.

100) B. J. Brisdon, J. Organomet. Chem. 125, 225 (1977).

101) S. Hietkamp, D. J. Stufkens und K. Vrieze, J. Organomet. Chem. 169, 107 (1979).

102) D. H. Harris, M. F. Lappert, J. S. Poland und W. McFarlane, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 311.

103) M. J. Mays und R. N. F. Simpson, J. Chem. Soc. (A) 1967, 1936.

104) J. Müller, Angew. Chem. 84, 725 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 653 (1972).

105) P. Chabrier und S. H. Renard, Bull. Soc. Chim. Fr. 16, 237 (1949).

106) D. Reynaud, R. C. Moreau und N. H. Thu, C. R. Acad. Sci., 253, 1968 (1961).

107) W. Köhler, M. Bubner und G. Ulbricht, Chem. Ber. 100, 1073 (1967).

108) D. Touchard, H. L. Bozec, P. H. Dixneuf, A. J. Carty und N. J. Taylor, Inorg. Chem. 20, 1811 (1981).

109) R. J. Angelici, F. Basolo und A. J. Poe, J. Am. Chem. Soc. 85, 2215 (1963).

110) E. Lindner und H. M. Ebinger, J. Organomet. Chem. 47, 133 (1973).

111) E. Lindner und H. M. Ebinger, Chem. Ber. 107, 135 (1974).

112) H. Alper und A. S. K. Chan, Inorg. Chem. 13, 225 (1974).

113) R. Colton, G. R. Scolary und I. B. Tomkins, Aust. J. Chem. 21, 15 (1968).

114) A. Antoniadis, U. Kunze und M. Moll, J. Organomet. Chem., in Vorbereitung.

115) S. R. Finnimore, R. Goddard, S. D. Killops, S. A. R. Knox und P. Woodward, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 391.

116) S. Jeannin, Y. Jeannin und G. Lavigne, J. Cryst. Mol. Struct. 7, 241 (1977).

117) K. Tanaka, Y. Miya-Uchi und T. Tanaka, Inorg. Chem. 14, 1545 (1975).

118) K. Tanaka, M. Nakamoto und T. Tanaka, Inorg. Chem. 17, 1380 (1978).

119) E. Lindner und K. M. Matejcek, J. Organomet. Chem. 29, 283 (1971).

120) E. Lindner und K. M. Matejcek, J. Organomet. Chem. 34, 195 (1972).

121) C. H. Bamford, J. W. Burley und M. Coldbeck, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 1846.

122) U. Kunze und A. Antoniadis, Z. Naturforsch., 36b, 1588 (1981).

123) W. R. Cullen, J. R. Sams und J. A. J. Thompson, Inorg. Chem. 10, 843 (1971).

124) H. Werner, S. Lotz und B. Heiser, J. Organomet. Chem. 209, 197 (1981).

125) U. Kunze und S. B. Sastrawan, Z. Naturforsch. 35b, 421 (1980).

126) R. J. Haines, A. L. Du Preez und C. R. Nolte, J. Organomet. Chem. 55, 199 (1973).

127) R. G. Hayter und L. F. Williams, Inorg. Chem. 3, 613 (1964).

128) H. Schäfer, Angew. Chem. 93, 595 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 20, 464 (1981).

129) Ch. O'Connor, J. D. Gilbert und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A) 1964, 84.

130) G. Nagao, K. Tanaka und T. Tanaka, Inorg. Chim. Acta 42, 43 (1980).

131) P. M. Treichel, W. K. Dean und W. M. Douglas, J. Organomet. Chem. 42, 145 (1972).

132) E. Lindner und B. Schilling, Chem. Ber. 110, 3889 (1977).

133) H. P. M. M. Ambrosius, J. H. Noordik und G. J. A. Ariaans, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1980, 832.

134) G. Fachinetti, C. Biran, C. Floriani, A. C. Villa und C. Guastini, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1979, 792.

135) W. Beck, W. Rieber, S. Cenini, F. Porta und G. La Monica, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 298.

136) W. Hieber und H. Fuchs, Z. Anorg. Allg. Chem. 248, 256 (1941).

137) H. E. Podall, J. H. Dumm und H. Shapiro, J. Am. Chem. Soc. 82, 1325 (1960).

138) H. C. Kaufmann, Handbook of Organometallic Compounds, S. 1514, D. van Nostrand Company Inc., Princeton 1961.

139) E. W. Abel und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1959, 1501.

140) E. W. Abel, G. B. Hargreaves und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1958, 3149.

141) B. F. Hallam und P. L. Pauson, J. Chem. Soc. 1956, 3030.

142) R. B. King und F. G. A. Stone, Inorganic Syntheses 7, 110 (1963).

143) R. B. King, Organometallic Syntheses, Vol. 1, S. 175, Academic Press, New York 1965.

144) T. S. Piper, F. A. Cotton und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 165 (1955).

145) W. Schöniger, Microchim. Acta 1955, 123; 1956, 869.

146) A. Dirschel und F. Erne, Microchim. Acta 1961, 866.

147) E. Wagner, Microchim. Acta 1957, 19.

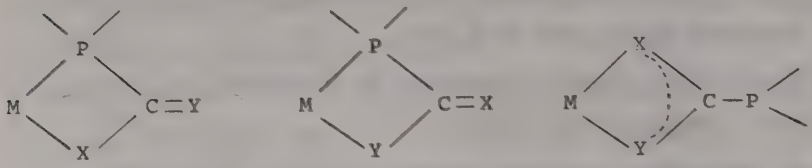
148) D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr., Sect. A 24, 321 (1968).

149) G. Sheldrick, Univ. Cambridge 1976.

150) R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, Angew. Chem. 93, 771 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 20, 731 (1981).

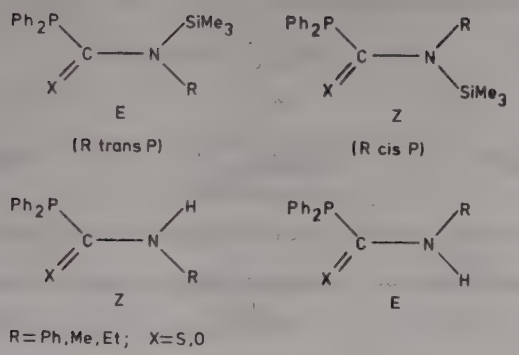
Z U S A M M E N F A S S U N G

Ambidente Chelatliganden des allgemeinen Typs $[X\text{-}C(Y)\text{-}Z]^{n-}$ (n = 0, 1,2) mit X, Y, Z = N, O, P, S und anderen Donoratomen lassen sich formal als (Thio)ameisensäure- oder (Thio)-kohlensäure-Derivate auffassen. Im Unterschied zu den zahlreichen Arbeiten über Dithiocarbamate wurden Komplexe von "heteroallylischen" Liganden mit Phosphor als Substituenten erst in den letzten Jahren dargestellt. Für die am häufigsten beobachtete zweizähnige Chelatfunktion sind drei Bindungsisomere möglich, deren Auswahl sich in erster Näherung nach dem HSAB-Konzept von Pearson richtet.



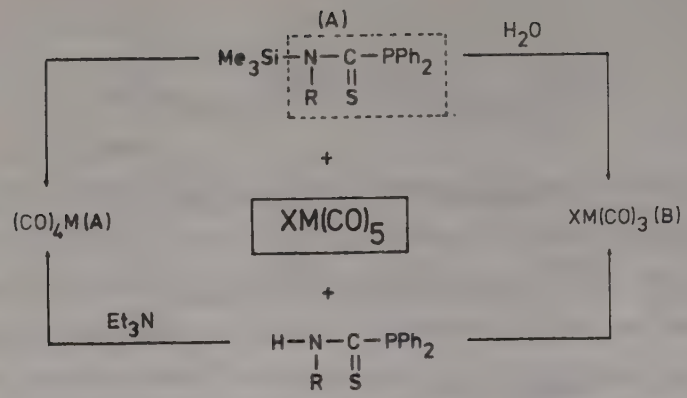
X, Y = O, S, NR

In der vorliegenden Arbeit wurde die Stereochemie und das Koordinationsverhalten von N-silylierten Phosphino-(thio)-formamiden, $Me_3SiN(R)C(X)PPh_2$, sekundären (Thio)carbamoylphosphinen, $RNHC(X)PPh_2$, und den davon abgeleiteten Sulfiden, $RNHC(X)P(S)Ph_2$, und Oxiden, $RNHC(X)P(O)Ph_2$ (X = S, O), gegenüber Mangan, Rhenium und Eisen in niedrigen Oxidationsstufen untersucht.

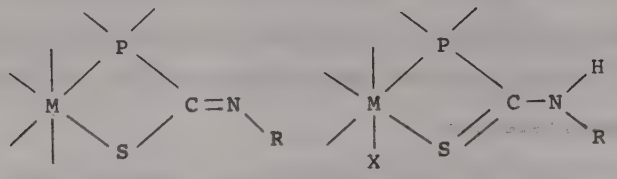


Obwohl manche Liganden schon länger bekannt sind, wurde in der Literatur dem NMR-spektroskopischen Unterschied zwischen Phosphor-Kopplung ($\Delta\nu$ = konst.) und E/Z-Isomerie ($\Delta\delta$ = konst.) nicht genügend Beachtung geschenkt. Aus eingehenden IR- und NMR-(^{1}H, ^{13}C, ^{31}P)-Untersuchungen folgt, daß die Liganden sterisch einheitlich vorliegen, wobei wahrscheinlich die Z-(sekundäre Amide) bzw. E-Konfiguration (N-silylierte Amide) bevorzugt wird. Auch bei höheren Temperaturen beobachtet man keine Isomerisierung.

Da der Trimethylsilyl-Rest als gute Abgangsgruppe bekannt ist, sollten auch die N-Silyl-(thio)formamide für die Übertragung des heteroallylischen Liganden auf ein Metallzentrum geeignet sein. Die Silylmethode hat sich als besonders schonend und vielseitig erwiesen, da je nach Reaktionsbedingungen Komplexe mit anionischem (A) und neutralem (B) Liganden aus dem gleichen Ausgangsprodukt zugänglich sind (s. Schema). Diese Komplexe lassen sich alternativ aus den sekundären Thioamiden mit und ohne Basezusatz gewinnen.



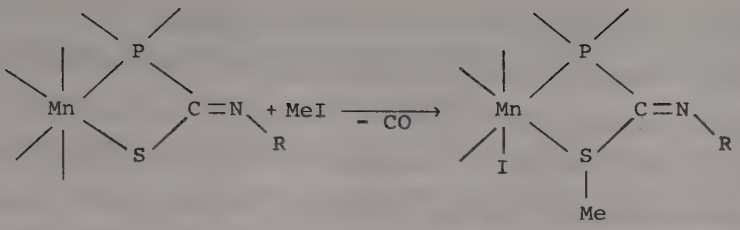
Durch Umsetzung von Pentacarbonylmangan- und -rheniumhalogeniden mit Thiocarbamoylphosphinen erhält man nach verschiedenen Methoden cis-Tetracarbonyl-Komplexe mit anionischen Thioformimidat -Liganden und fac-Tricarbonyl-Komplexe mit neutralen Thioformamid-Liganden.



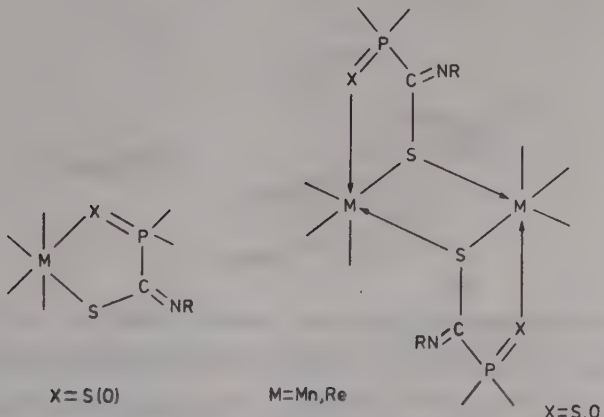
M = Mn, Re X = Cl, Br

Aus den spektroskopischen Untersuchungen folgt in allen Fällen die P,S-Koordination des sterisch einheitlichen Z-konfigurierten Liganden. Das Bindungsmodell wurde an zwei Beispielen durch Röntgenstrukturbestimmung bestätigt.

Durch Alkylierung der Tetracarbonylkomplexe mit Methyliodid erhält man Tricarbonylkomplexe mit neutralem S-Alkylthioformimid-Liganden.



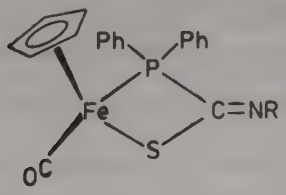
Thiocarbamoylphosphinsulfide und -oxide bilden unter Basezusatz monomere oder dimere Komplexe mit anionischen Liganden, deren Verhältnis unterschiedlich ist. Die Sulfide liefern S,S'-koordinierte Tetracarbonylkomplexe, die erst bei höheren Temperaturen unter CO-Abspaltung in die zweikernigen, schwefelverbrückten Komplexe (anti-Form) übergehen. Bei den entsprechenden Phosphinoxid-Komplexen erfolgt die Dimerisierung bereits bei Raumtemperatur.

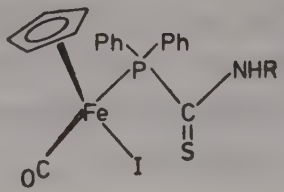


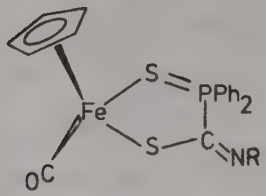
Beim Lösen der Dimeren in Chlorkohlenwasserstoffen bilden sich die Monomeren zum Teil zurück, d. h. es erfolgt eine Disproportionierung zum Tetracarbonylkomplex, dem freien

Liganden und anorganischen Metallverbindungen.

Zur Untersuchung des Koordinationsverhaltens von Metallen mit nichtoktaedrischer Geometrie wurden Cyclopentadienyleisen-dicarbonyl-halogenide mit Phosphino-thioformamiden nach den oben beschriebenen Methoden umgesetzt. Es entstehen P,S-koordinierte Chelatkomplexe und einzähnig koordinierte Iodokomplexe. Mit Phosphinsulfiden bilden sich ausschließlich S,S'-koordinierte Chelatkomplexe. Die Phosphinoxide liefern nur tiefgefärbte 1:1-Addukte mit $CpFe(CO)_2I$, die als Charge-Transfer-Komplexe aufgefaßt werden können.





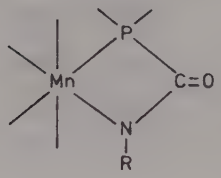


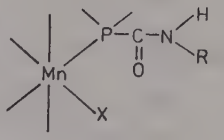
R=Ph, Me, Et

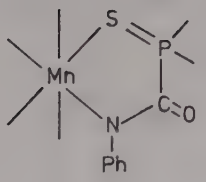
Der Verlauf der nukleophilen Substitution von $CpFe(CO)_2X$ (X = Cl, Br, I) mit N-silylierten Thioformamiden hängt stark vom Halogen ab. Für X = Cl findet Isothiocyanat-Eliminierung und Bildung des kationischen Phosphonium-Salzes $[CpFe(CO)_2]_2PPh_2^+Cl^-$ statt, während für X = Br bei Raumtemperatur keine Reaktion eintritt. Die oben beschriebenen Komplexe sind nur aus dem Iodid gut zugänglich. Ursache für den völlig

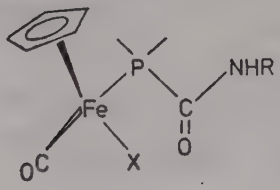
unterschiedlichen Reaktionsverlauf ist wahrscheinlich die Konkurrenz zwischen Halogen- und CO-Substitution, deren Verhältnis sich beim Übergang vom Chlor zum Iod umkehrt.

Bedingt durch die schlechteren Donoreigenschaften des Stickstoffs zeigen die Carbamoylphosphine und Phosphinsulfide eine geringere Neigung zur Chelatisierung, so daß die P,N- bzw. S,N-Koordination nur in zwei Fällen eindeutig gesichert werden konnte. In allen anderen Komplexen ist der Ligand einzähnig über Phosphor koordiniert.







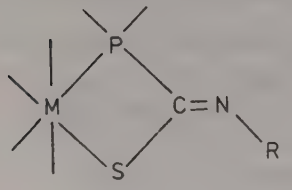


Wegen der geringeren thermischen Stabilität der Phosphinoformamid-Komplexe beobachtet man in verstärktem Maße Isocyanat-Eliminierung, die zu verschiedenen, bereits auf anderem Wege dargestellten, Nebenprodukten führt, z. B. dem cis-Diphenylphosphin-Komplex $(CO)_4MnCl(Ph_2PH)$, dem μ-Diphenylphosphinsulfido-Komplex $[\mu\text{-}Ph_2PS\text{-}Mn(CO)_4]_2$ und dem Phosphonium-Salz $[CpFe(CO)_2]_2PPh_2^+X^-$ (X = Cl, Br).

A N H A N G

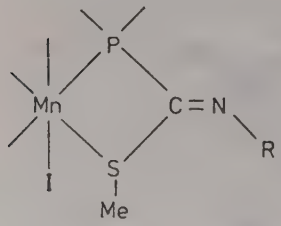
Zusammensetzung der in dieser Arbeit beschriebenen Metall-Komplexe (Liganden s. Tab. 24).

Tetracarbonylmangan- und -rhenium-Komplexe mit Thiocarbamoyl-phosphin-Liganden



M = Mn	M = Re
5a: R = Ph	6a: R = Ph
5b: R = Me	6b: R = Me
5c: R = Et	6c: R = Et

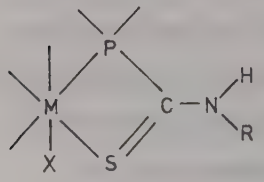
fac-Tricarbonyliodomangan-Komplexe



7a: R = Ph

7b: R = Me

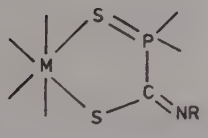
fac-Tricarbonylmangan- und -rhenium-Komplexe mit Thiocarbamoyl-phosphin-Liganden



	R	M	X
[8a:	Ph	Mn	Cl]
8b:	Ph	Mn	Br
8c:	Ph	Re	Cl

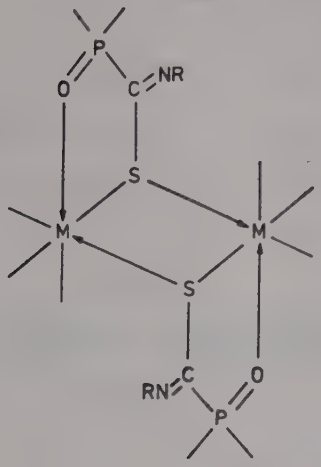
	R	M	X		R	M	X
8d:	Ph	Re	Br	9d:	Me	Re	Br
9a:	Me	Mn	Cl	10a:	Et	Mn	Cl
9b:	Me	Mn	Br	10b:	Et	Mn	Br
9c:	Me	Re	Cl	10c:	Et	Re	Cl

Einkernige Tetracarbonylmangan- und -rhenium-Komplexe mit Thiocarbamoylphosphinsulfid-Liganden



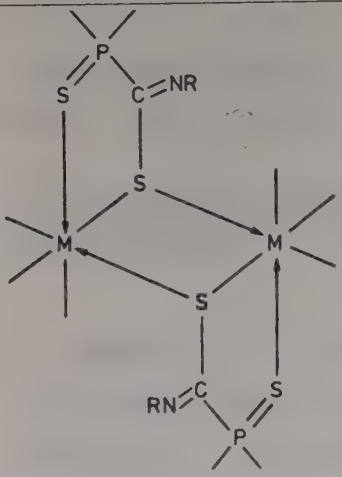
M = Mn	M = Re
11a: R = Ph	12a: R = Ph
11b: R = Me	12b: R = Me
11c: R = Et	12c: R = Et

Zweikernige Tricarbonylmangan- und -rhenium-Komplexe mit Thiocarbamoylphosphinoxid-Liganden



M = Mn	M = Re
13a: R = Ph	14a: R = Ph
13b: R = Me	
13c: R = Et	

Zweikernige Tricarbonylmangan- und -rhenium-Komplexe mit Thiocarbamoylphosphinsulfid-Liganden



M = Mn

15a: R = Ph

15b: R = Me

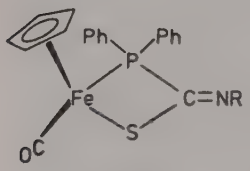
15c: R = Et

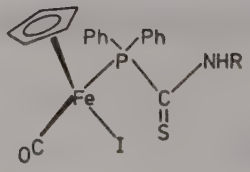
M = Re

16b: R = Me

16c: R = Et

η^5-Cyclopentadienyleisenmonocarbonyl-Komplexe mit Thiocarbamoylphosphin-Liganden





17a: R = Ph

17b: R = Me

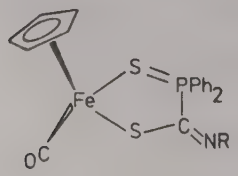
17c: R = Et

18a: R = Ph

18b: R = Me

18c: R = Et

η^5-Cyclopentadienyleisenmonocarbonyl-Komplexe mit Thiocarbamoylphosphinsulfid-Liganden



19a: R = Ph

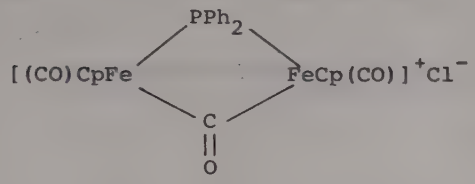
19b: R = Me

η^5-Cyclopentadienyleisendicarbonyl-Komplexe mit Thiocarbamoylphosphinoxid-Liganden

$CpFe(CO)_2I \cdot HRNC(S)P(O)Ph_2$ 20a: R = Ph

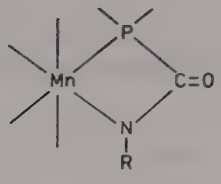
20b: R = Me

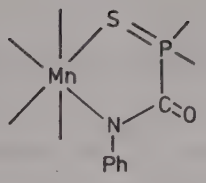
$[CpFe(CO)_2]_2PPh_2^+Cl^-$ 21



22

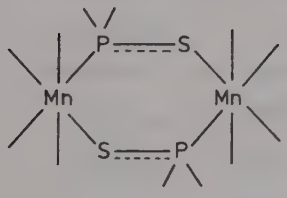
Tetracarbonylmangan-Komplexe mit Carbamoylphosphin- und -phosphinsulfid-Liganden





23a: R = Ph 24

23b: R = Me

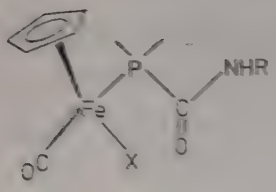


25

cis-Tetracarbonylmanganhalogenid-Komplexe mit Carbamoylphosphin-Liganden

X = Cl	X = Br
26a: R = Ph	27a: R = Ph
26b: R = Me	27b: R = Me

η^5-Cyclopentadienyleisenmonocarbonylhalogenid-Komplexe mit Carbamoylphosphin-Liganden



X = I	X = Br
28a: R = Ph	29a: R = Ph
28b: R = Me	29b: R = Me

$[C_5H_5Fe(CO)_2]_2PPh_2^+Br^-$ 30

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

H. P. T. Ammon - H. Auterhoff - E. Bayer - W. Braun -
E. Breitmaier - G. Gauglitz - F. Gönnenwein - E. Graf -
G. Häfelinger - M. Hanack - G. Jung - S. Kemmler-Sack -
K.-A. Kovar - W. Kraus - H. Krüger - D. Krug - U. Kunze -
E. Lindner - I.-P. Lorenz - H. Mauser - E. Müller -
H. Oberhammer - D. Oelkrug - H. Pauschmann - G. Pausewang -
E. Reinhard - A. Rieker - W. Rüdorff - W. Rundel - J. Schultz -
F. F. Seelig - H. Stegmann - J. Strähle - E. Stumpp - H. Suhr -
W. Voelter - W. Zeil.

L E B E N S L A U F

Antonios Antoniadis

04.02.1951	geboren in Pentalofos/Evros/Griechenland
	Eltern: Polichronis Antoniadis, Landwirt
	Angeliki Antoniadis, geb. Feizis

Schulbesuch

1957 - 1963	Volksschule in Pentalofos/Griechenland
1963 - 1969	Gymnasium in Orestias/Griechenland
	Reifezeugnis vom 01.07.1969
1970 - 1971	Sprachlehrgang am Goethe-Institut in Staufen/Brsg.
	Prüfung zur Feststellung der Hochschulreife

Studium

1971 - 1977	Studium der Chemie an der Universität Tübingen
Okt. 1973	Diplomchemiker-Vorexamen
Sept. 1977	Diplomchemiker-Hauptexamen
Okt. 1977 -	Diplomarbeit mit dem Thema: "Beiträge zur Dar-
Juni 1978	stellung und 1,2-dipolaren Addition von Tri-
	organoelement(IVb)-Phosphinen"
ab SS 1976 -	Studium der Pharmazie an der Universität
SS 1979	Tübingen
Sept. 1978	Erster Abschnitt der Pharm. Prüfung
Okt. 1980	Zweiter Abschnitt der Pharm. Prüfung
Sept. 1979 -	Doktorarbeit unter der Leitung von Herrn
Okt. 1981	Prof. Dr. U. Kunze am Institut für Anorganische
	Chemie II der Universität Tübingen

LEBENSLAUF

Antonios Antoniadis

04.02.1951 geboren in Pentalofos/Drama/Griechenland
Eltern: Polichronis Antoniadis, Landwirt
Angeliki Antoniadis, geb. Vaiou

Schulbesuch

1957 - 1963 Volksschule in Pentalofos/Griechenland
1963 - 1969 Gymnasium in Orestias/Griechenland
Reifeprüfung vom 01.07.1969
1970 - 1971 Sprachlehrgang am Goethe-Institut in Stuttgart/Bundesrepublik Deutschland zur Feststellung der Hochschulreife

Studium

1971 - 1977 Studium der Chemie an der Universität Ioánnina
Okt. 1973 Diplomchemiker-Vorexamen
Sept. 1977 Diplomchemiker-Hauptexamen
Okt. 1977 - Diplomarbeit mit dem Thema: "Synthese von Derivaten des 1,2-Diphosphorins und 1,2-Diphosphetens sowie Untersuchung ihrer Komplexbildung mit Übergangsmetallcarbonylen".
Juni 1978
ab Mai 1978 - Studium der Pharmazie an der Universität Ioánnina
Sept. 1979
Okt. 1979 Erster Abschnitt der Pharm. Prüfung
Okt. 1980 Zweiter Abschnitt der Pharm. Prüfung
Sept. 1979 - Doktorarbeit unter der Leitung von Herrn
Okt. 1981 Prof. Dr. D. Kunze am Institut für Anorganische Chemie II der Universität Ioánnina